



Tesis Doctoral
Facultad de Ciencias



**COMPATIBILIDAD DE GELES
CEMENTANTES C-S-H Y N-A-S-H.
ESTUDIOS EN MUESTRAS
REALES Y EN POLVOS
SINTÉTICOS**

Directores:

Ángel Palomo Sánchez

Ana Fernández Jiménez

Tutora: Carmen Casado Santana

M^a Inés García Lodeiro



*A mis padres, Inés y a Antonio, y a Víctor
sin vosotros nada de esto hubiera sido posible.*

*El que sube una escalera debe
empezar desde el primer escalón*

Sir Walter Scott

Agradecimientos

Quisiera expresar mi mas sincero agradecimiento a todas aquellas personas sin las cuales no hubiera sido posible la realización de esta tesis doctoral.

En primer lugar me gustaría agradecer especialmente al Dr. Ángel Palomo y a la Dra. Ana Fernández, directores de este trabajo de investigación, por confiar en mí no solo durante estos años en los cuales he realizado este trabajo, sino también para el próximo proyecto en el cual estamos embarcados. Gracias por vuestro incondicional apoyo.

De igual manera quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al Profesor Donald. E. Macphee, por su gran aportación científica en este trabajo, su excelente recibimiento durante las estancias realizadas en Aberdeen en estos tres últimos años y su voto de confianza para el próximo proyecto de investigación.

A la Dra. Carmen Casado, mi tutora en la Universidad, por su amable ayuda siempre que he necesitado su colaboración.

A la Dra. M^a Teresa Blanco, a la Dra. Francisca Puertas, a la Dra. Sagrario Martínez y al Dr. Tomas Vázquez, investigadores del departamento de Síntesis, Caracterización, Estabilidad y Reciclado de materiales, por sus consejos y apoyo científico.

A la Dra. Isabel Sobrados y al Dr. Jesús Sanz, del Instituto de Materiales, por su inestimable ayuda en la realización e interpretación de las muestras analizadas por NMR.

Querría mencionar particularmente a José Luis García, a Alfredo Gil y Mar Alonso, por su gran ayuda tanto en el laboratorio como a nivel personal.

No me puedo olvidar de mis compañeros de departamento y muy especialmente de mis compañeras de despacho y “despachos contiguos” por demostrar siempre un gran compañerismo y una gran amistad. Maria, Paula, Irene, Celia, Maria José, Marta, Lola, Nuria, Cristina, Ana Belen, Isabel, Joanna, Paco, Sergio, Olga, Patricia, Belen, Jesús y Javi.

A todo el personal del Instituto Eduardo Torroja que han hecho mas fácil esta investigación.

Finalmente, pero no menos importante, me gustaría agradecer con todo mi cariño a Víctor, mis padres, Inés y Antonio, y mis hermanos, Cristina y Pepe, que siempre me ha animado en la consecución de mis metas, y que con su amor y cariño han completando las parcelas mas significativas de mi vida. No me quiero olvidar de todos mis amigos y en especial de Rafa, Carlitos, Elvi, Maria, Bea y Marta, por contar con su amistad a lo largo de todos estos años.

A todos, **Gracias.**

RESUMEN

La memoria descrita pone de manifiesto la posibilidad real de emplear sistemas cementantes alternativos al cemento Pórtland, en los que se sustituye un elevado contenido de cemento (70 %) por ceniza volante, lo cual aporta beneficios medioambientales, económicos y energéticos.

El estudio de la compatibilidad de los principales geles cementantes, el gel C-S-H producto de la hidratación del cemento Pórtland, y el gel N-A-S-H producto de la activación alcalina de las cenizas volantes, proporciona una vía útil para ampliar el conocimiento en torno al comportamiento individual de cada gel cementante.

Las características composicionales de los diferentes productos de reacción procedentes de la activación alcalina de los silicoaluminatos, así como su compatibilidad con los productos de la hidratación del cemento Pórtland, ha sido investigada en sistemas reales (cementos híbridos activados alcalinamente a temperatura ambiente) y en polvos sintéticos.

El estudio de los sistemas reales confirma la co-precipitación de los principales geles no se obtienen puros, sino que se presentan modificados por la interacción de unos con los otros.

ABSTRACT

The present thesis shows that alternative cementitious systems, in which a large proportion of Portland cement (70%) is replaced by fly ash, are feasible in real applications, with the concomitant environmental benefits, cost efficiencies and energy savings.

This study of the compatibility between the main cementitious gels, namely C-S-H, the product of Portland cement hydration, and N-A-S-H, the result of the alkali activation of fly ash, is a useful avenue for expanding existing knowledge on the individual behaviour of each gel.

The compositional characteristics of the products of the alkali activation of silicoaluminates and their compatibility with the products of Portland cement hydration were studied in real systems (hybrid cements activated at ambient temperature) and synthetic powders.

The findings for the real systems confirmed that the main reaction products of normal cement hydration and the alkali activation of fly ash precipitate jointly. The products generated in the hybrid systems were not pure C-S-H or N-A-S-H, however, but gels modified as a result of the interactions taking place.

Con respecto al estudio de compatibilidad a partir de muestras sintéticas, los resultados obtenidos aportan información que complementa en gran medida la información obtenida en las muestras reales. Las condiciones de síntesis tales como el pH y la atmosfera de trabajo son las que rigen esencialmente la naturaleza y los tipos de productos formados. La adición de álcalis y aluminio a geles C-S-H, durante las primeras etapas de reacción tienen un acusado efecto tanto en la estructura y composición del gel, como en la formación de nuevas fases. La presencia de sílice soluble en el medio dirige las reacciones hacia la formación de un producto de características muy similares al obtenido en los sistemas “reales”. La adición de calcio a los geles N-A-S-H, modifica su composición química, si bien no afecta en gran medida a su microestructura. Se forman geles de silicoaluminatosódico cálcico sódico (geles ((N,C)-A-S-H) que de nuevo presentan ciertas similitudes con los obtenidos en los sistemas “reales”.

Compatibility studies conducted on synthetic samples furnished information that supplemented the findings obtained with the real samples. The nature and types of product formed were observed to be essentially governed by synthesis conditions such as pH and working atmosphere. The addition of alkalis and aluminium to C-S-H gels in the early stages of reaction was found to significantly affect gel structure and composition, as well as the formation of new phases. The presence of soluble silica in the medium drove the reactions toward the formation of a product whose characteristics were very similar to the gels obtained in “real” systems. The addition of calcium to N-A-S-H gels modified their chemical composition, but had very little impact on their microstructure. The calcium sodium silicoaluminate ((N,C)-A-S-H) gels observed to form also exhibited certain similarities with the products obtained in the “real” systems.

ABREVIATURAS

Nomenclatura empleada en la química del cemento:

C: CaO	s: SO ₃
S: SiO ₂	M: MgO
A: Al ₂ O ₃	N: Na ₂ O
F: Fe ₂ O ₃	K: K ₂ O
H: H ₂ O	P: P ₂ O ₅

C-S-H: Silicato cálcico hidratado (estructura lineal)

N-A-S-H: Silicoaluminato alcalino hidratado (estructura 3D)

C-(A)-S-H: Silicato cálcico hidratado que incorpora aluminio en su composición (suele mantener la estructura lineal del gel C-S-H, si bien la entrada de aluminio puede favorecer la formación de unidades más polimerizadas)

C-(N,A)-S-H: Silicato cálcico hidratado (procedente del gel C-S-H) que incorpora aluminio y sodio en su composición

(N,C)-A-S-H: Silicoaluminato cálcico sódico (Procedente del gel N-A-S-H, estructura 3D)

(N,C)-A-S-H*: Silicoaluminato cálcico sódico (Procedente de la reacción entre la sílice soluble, la portlandita y el aluminio, estructura 3D)

C₂ASH₈: Strätlingita estequiométrica (gehelenita hidratada)

MLC: Longitud media de cadena (unidades; eslabones, donde cada eslabón representa un tetraedro de silicio)

Otras abreviaturas de las técnicas instrumentales empleadas:

BET: Método de Brunauer, Emmet, y Teller

XRD: Difracción de Rayos X

FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

EDX: Espectroscopia de Energías Dispersivas de Rayos X

MAS-NMR: Resonancia Magnética Nuclear en sólidos por Spin de ángulo Mágico

Nomenclatura empleada en la normativa relativa al Cemento Pórtland

EN: Norma Europea

UNE: Versión oficial en español de la Norma Europea

ASTM: Sociedad Americana para el ensayo de materiales

* Se ha empleado la nomenclatura anglosajona tanto en las siglas correspondientes a las técnicas de análisis como en las cifras numéricas.(i.e, 1.20 en lugar de 1,20)

I. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
I. 1 Generalidades en torno a los cementos alcalinos	1
<i>I.1.1 Activación alcalina: antecedentes y oportunidades futuras</i>	2
I.1.1.1 Desarrollo histórico	2
I.1.1.2 Componentes de los sistemas activados alcalinamente	5
<i>I.1.1.2.1 Activadores alcalinos</i>	5
<i>I.1.1.2.1 Componentes cementantes</i>	7
I.1.1.3 Productos de reacción	8
I.1.1.4 Cementos activados alcalinamente	9
<i>I.1.1.4.1 Cementos con base escoria</i>	10
<i>I.1.1.4.2 Mezclas que incluyen cemento Pórtland</i>	13
<i>I.1.1.4.3 Cementos puzolánicos</i>	15
I.1.1.5 Aplicaciones de los cementos alcalinos	18
I.1.1.6 Normas y especificaciones para los cementos alcalinos	20
I.1.1.7 Aspectos de futuro a considerar en los sistemas alcalinos	21
I. 2 Química de los silicatos	25
<i>I.2.1 Características del gel C-S-H</i>	25
I.2.1.1 Estructura del gel	25
I.2.1.2 Factores que afectan a las características estructurales y composicionales del gel	28
I.2.1.3 Métodos de síntesis	31
<i>I.2.2 Características del gel N-A-S-H</i>	31
I.2.2.1 Estructura del gel	32
I.2.2.2 Factores que afectan a las características estructurales y composicionales del gel	36
I.2.2.3 Papel del aluminio en los polímeros alcalinos	39
I.2.2.4 Métodos de síntesis	40
<i>I.2.3 Procedimiento sol-gel</i>	40

I.2.3.1 Polimerización de la sílice.....	43
I. 3 Bibliografía	47
II. <u>OBJETIVOS</u>	58
II. 1 Hipótesis de partida y objetivo general	58
II. 2 Objetivos específicos.....	59
III. <u>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS Y METODOLOGÍA DE ANÁLISIS</u>.....	61
III. 1 Caracterización física	61
<i>III.1.1 Blaine</i>	<i>61</i>
<i>III.1.2 Granulometría de difracción por Rayos láser</i>	<i>61</i>
III. 2 Determinación de las resistencias mecánicas	62
III. 3 Caracterización mineralógica y microestructural	62
<i>III.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)</i>	<i>62</i>
<i>III.3.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)</i>	<i>63</i>
<i>III.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)</i>	<i>63</i>
<i>III.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>64</i>
<i>III.3.5 Resonancia magnética nuclear de alta resolución (NMR-MAS)</i>	<i>65</i>
III. 4 Ataques químicos selectivos	66
<i>III.4.1 Ataque de Takashima: Método de separación química metanol y ácido salicílico</i>	<i>66</i>

III.5 Bibliografía	68
IV. <u>ACTIVACIÓN ALCALINA DE MEZCLAS DE CEMENTO PÓRTLAND Y CENIZA VOLANTE</u>	69
IV. 1 Introducción	69
IV. 2 Caracterización de materiales.....	69
<i>IV.2.1 Selección de materiales</i>	<i>69</i>
IV.2.1.1 Caracterización química.....	69
IV.2.1.2 Caracterización física	71
<i>IV.2.1.2.1 Determinación de la superficie específica mediante el método Blaine.....</i>	<i>71</i>
<i>IV.2.1.2.2 Determinación de la distribución granulométrica.....</i>	<i>71</i>
IV.2.1.3 Caracterización mineralógica y microestructural.....	73
<i>IV.2.1.3.1 Estudio por difracción de Rayos X (XRD).....</i>	<i>73</i>
<i>V. 2.1.3.2 Estudio por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>74</i>
<i>IV.2.2 Mezclas “ceniza-cemento”</i>	<i>76</i>
IV.2.2.1 Caracterización mineralógica y microestructural.....	76
<i>IV.2.2.1.1 Caracterización por XRD</i>	<i>76</i>
<i>IV.2.2.1.2 Caracterización por FTIR</i>	<i>77</i>
IV.3 Proceso de activación alcalina.....	78
IV.4 Resultados	79
<i>IV.4.1 Caracterización mecánica de las matrices cementantes</i>	<i>79</i>
<i>IV.4.2 Caracterización mineralógica y microestructural de las matrices cementantes.....</i>	<i>80</i>
IV.4.2.1 Caracterización por XRD.	81
IV.4.2.2 Caracterización por FTIR.....	84

IV.4.2.3 Caracterización por SEM/EDX	92
IV.5 Discusión	102
<i>IV.5.1 Evaluación mecánica de los sistemas híbridos ceniza-cemento</i>	<i>102</i>
<i>IV.5.2 Características de los productos formados y sus composiciones químicas</i>	<i>105</i>
IV.6 Conclusiones (Conclusions)	115
IV.7 Bibliografía	115
V. <u>SÍNTESIS DE GELES CEMENTANTES</u>	123
V. 1 Introducción	123
V. 2 Procedimiento experimental	124
<i>V.2.1 Caracterización de los materiales de partida</i>	<i>124</i>
V.2.1.1 Silicatos sódicos	124
V.2.1.2 Nitrato cálcico 4-hidrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	126
V.2.1.3 Nitrato de aluminio 9-hidrato ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	127
<i>V.2.2 Síntesis de geles en atmósfera de laboratorio. Metodología</i>	<i>127</i>
V.2.2.1 Síntesis de geles C-S-H	128
V.2.2.2 Síntesis de geles N-A-S-H	130
V.2.2.3 Mezcla de gel C-S-H y gel N-A-S-H	132
<i>V.2.3 Síntesis de geles en atmósfera inerte. Metodología</i>	<i>132</i>
V. 3 Resultados y discusión	137
<i>V.3.1 Caracterización de los geles sintetizados en atmósfera de laboratorio</i>	<i>137</i>
V.3.1.1 Efecto del pH	137

IV.3.1.1.1 Estudio por Difracción de rayos X (XRD).....	137
IV.3.1.1.2 Estudio por espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	139
IV.3.1.1.3 Estudio por microscopia electrónica de barrido (SEM/EDX).....	152
IV.3.1.1.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR).....	157
V.3.1.2 Efecto de la modificación en las proporciones de los reactivos de partida	168
V.3.1.2.1. Estudio por Difracción de rayos X (XRD)	169
V.3.1.2.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	170
V.3.1.2.3 Estudio por microscopia electrónica de barrido (SEM/EDX).....	176
V.3.1.2.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)	179
V.3.1.3 Síntesis de gel N-A-S-H con elevados contenidos de Aluminio y “bajo” pH.....	187
V.3.1.4 Efecto del tipo de silicato sódico empleado en la síntesis de gel N-A-S-H.	190
V.3.1.4.1 Estudio por Difracción de rayos X (XRD)	190
V.3.1.4.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	191
V.3.1.4.3 Estudio por microscopia electrónica de barrido (SEM/EDX).....	192
V.3.1.4.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)	194
V.3.1.5 Respuesta de los geles a factores externos. Estudios de estabilidad.....	199
V.3.1.5.1 Efecto de la temperatura	200
V.3.1.5.2 Ataque químico selectivo. Ataque de Takashima	203
V.3.1.6 Co-precipitación y caracterización de geles mezcla (C-S-H + N-A-S-H).....	210
V.3.1.6.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)	211
V.3.1.6.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	213
V.3.1.6.3 Estudio por microscopia electrónica de barrido (SEM/EDX).....	215
V.3.1.6.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)	220
V.3.1.7 Recapitulaciones en torno a la síntesis de geles cementantes en atmósfera de laboratorio	225
V.3.2 Caracterización de los geles sintetizados en atmósfera atmósfera inerte	229
V.3.2.1 Caracterización de geles C-S-H.....	229
V.3.2.1.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)	229
V.3.2.1.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	231
V.3.2.1.1 Estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDX)	232
V.3.2.1.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)	233
V.3.2.2 Caracterización de geles N-A-S-H	237
V.3.2.2.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD).....	237

V.3.2.2.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	238
V.3.2.2.3 Estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDX)	239
V.3.2.2.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)	240
V.3.2.3 Recapitulaciones en torno a la síntesis de geles cementantes en atmósfera inerte	244
V.3.3 Estudios de compatibilidad	247
V.3.3.1 Efecto de la adición de álcalis a los geles C-S-H	247
V.3.3.1.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)	248
V.3.3.1.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	250
V.3.3.1.2.1 Ataque químico selectivo de los geles. Ataque de Takashima	254
V.3.3.1.3 Estudio composicional y morfológico por microscopía electrónica de barrido	261
V.3.3.1.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)	265
V.3.3.2 Efecto de la adición simultanea de álcalis y aluminio en los geles C-S-H durante las primeras etapas de reacción	272
V.3.3.2.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)	273
V.3.3.2.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	274
V.3.3.2.2.1 Ataques químicos selectivo de los geles. Ataque de Takashima	279
V.3.3.2.3 Estudio por microscopía de transmisión electrónica (TEM/EDX)	285
V.3.3.2.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)	288
V.3.3.3 Efecto de la adición simultanea de álcalis, aluminio y sílice soluble a los geles C-S-H	293
V.3.3.3.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)	294
V.3.3.3.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	295
V.3.3.3.2.1 Ataques químicos selectivo de los geles. Ataque de Takashima	296
V.3.3.3.3 Estudio por microscopía de transmisión electrónica (TEM/EDX) TEM/EDX	302
V.3.3.3.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)	305

V.3.3.4 Efecto de la adición de calcio a geles N-A-S-H durante las primeras etapas de reacción	309
<i>V.3.3.4.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)</i>	<i>309</i>
<i>V.3.3.4.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>311</i>
<i>V.3.3.4.3 Estudio por microscopía de transmisión electrónica TEM/EDX.....</i>	<i>312</i>
<i>V.3.3.4.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)</i>	<i>314</i>
V.4. Conclusiones (Conclusions)	323
V.5. Bibliografía.....	329
 VI. <u>CONSIDERACIONES FINALES Y PROXIMAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN</u>.....	 336
VI.1. Consideraciones Finales	336
VI.2. Líneas de Futuros.....	338
 VI. <u>FINAL REMARKS AND FUTURE LINES OF RESEARCH</u>	 340
VI.1. Final Remarks	340
VI.2. Future lines of work.....	342
 VII <u>ARTICULOS Y PARTICIPACIONES EN CONGRESOS</u>	

I. INTRODUCCIÓN

I. 1 GENERALIDADES EN TORNO A LOS CEMENTOS ALCALINOS



Hoy en día el cemento Pórtland es el material de construcción “por excelencia”. Su bajo coste, junto con sus características mecánicas y resistentes le hacen indispensable en la industria de la construcción. Sin embargo, las temperaturas excepcionalmente elevadas que se necesitan durante su proceso de fabricación hacen que este sea un material de alto consumo energético [1,2]. Si además se considera la gran cantidad de CO₂ liberado a la atmósfera en su fabricación (por cada tonelada de cemento manufacturado se libera aproximadamente una tonelada de CO₂), se entiende que este producto cementante sea uno de los principales responsables del efecto invernadero. Todos estos hechos hacen que la comunidad científica se plantee la búsqueda de conglomerantes alternativos para su uso en construcción.

La industria cementera es consciente del problema y está trabajando para dar soluciones. En este sentido, una de las líneas de trabajo manejadas en el sector, desde hace bastante tiempo, es la de sustituir en el cemento, el componente clínker (componente energéticamente caro y responsable de las emisiones de CO₂) por materiales con capacidad puzolánica, como son las cenizas volantes, las puzolanas naturales, las escorias... (materiales baratos que en general se producen como subproductos en otros sectores industriales). Hasta tal punto no es novedosa esta línea de trabajo donde la mayoría de las normativas que regulan la composición de los cementos (a nivel internacional) contemplan la fabricación de cementos conteniendo diferentes cantidades de los productos antes mencionados.

Por otro lado el hormigón de cemento Pórtland también presenta conocidos problemas de durabilidad (ataque por sulfatos, carbonatación, corrosión de armaduras, reacción árido-álcali...), que hasta la fecha no se han resuelto satisfactoriamente.

En resumen, todos estos factores invitan a plantear el estudio y desarrollo de nuevos materiales cementantes, alternativos al cemento Pórtland, cuya fabricación no suponga tan alto consumo energético, no implique tan elevada emisión de gases contaminantes a la atmósfera y que además presenten ventajas tecnológicas en lo que a durabilidad o comportamiento en servicio se refiere. Entre estos nuevos conglomerantes se encuentran los cementos alcalinos [3-6].

I.1.1 ACTIVACION ALCALINA: ANTECEDENTES Y OPORTUNIDADES FUTURAS

Desde el descubrimiento por Glukhovsky en 1967 [7] de los principales componentes cementantes que constituyen los conglomerantes alcalinos, muchos han sido los trabajos de investigación desarrollados en el campo de la activación alcalina. La variedad de subproductos industriales y materiales reciclados que pueden ser empleados como componentes de los cementos alcalinos es realmente grande: escorias de horno-alto, escorias de acería, escorias de fósforo, cenizas volantes, desechos de materiales vítreos así como combinaciones de dos o mas de estos materiales, etc. Sin embargo es importante resaltar que las características tanto de los materiales utilizados como de los activadores alcalinos empleados, juegan un papel fundamental en la hidratación, desarrollo microestructural y comportamiento mecánico-resistente de los conglomerantes obtenidos. En cualquier caso los hormigones y cementos activados alcalinamente adecuadamente diseñados pueden llegar a comportarse incluso mejor que los hormigones de cementos Pórtland.

I.1.1.1 Desarrollo histórico

Según ciertos autores [3,6] el primer uso de los álcalis como componente cementante data de 1930 cuando Kulh investigo el comportamiento de mezclas de escoria molida con una disolución de potasa caústica. El siguiente trabajo relativo a este tipo de materiales data de 1937 cuando Chassevent midió la reactividad de escorias usando una disolución de potasa y sosa. Purdon (1940) realizó el primer estudio intensivo de laboratorio en cementos libres de clínker, basados en escorias y disoluciones alcalinas [8]. A finales de 1967, Glukhovsky fue el primero en descubrir los principios por los cuales se generaba un material conglomerante usando disoluciones de metales alcalinos junto con aluminosilicatos libres de calcio, o de bajo contenido en calcio [7]. Este autor llamó a sus mezclas “**soil cements**” y a los correspondientes hormigones “**soil silicates**”. Dependiendo de la composición de los materiales de partida, Glukhovsky clasificó las mezclas en dos grandes grupos:

- Sistemas activados alcalinamente del tipo $Me_2O-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$.
- Sistemas activados alcalinamente en presencia de cationes alcalino térreos $Me_2O-MeO-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$.

Numerosas investigaciones y diferentes desarrollos de este tipo de materiales cementantes activados alcalinamente comenzaron a raíz de los descubrimientos de Glukhovsky.

En 1982, Davidovits (Francia) sintetizó materiales cementantes mezclando álcalis con una mezcla de caolinita, caliza y dolomita [9-10]. Este autor llamó a este tipo de materiales cementantes “geopolymers”, debido a su estructura “polimérica”. También empleó diversos nombres comerciales para designar a las mezclas cementantes que confeccionó: *Pyrament*, *Geopolycem*, *Geopolymite*, etc. [11]. Este tipo de materiales, virtualmente pertenecen al sistema $Me_2O-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$, descrito con anterioridad por Glukhovsky. Numerosas investigaciones en torno a estos materiales cementantes activados alcalinamente han sido llevadas a cabo desde entonces. Los cementos “*Trief*” y cementos “*F*” de los países escandinavos [12,13], y las mezclas cementantes activadas alcalinamente son ejemplos mas recientes del desarrollo de este tipo de materiales [14]. En la Tabla I.1 se presenta una relación cronológica con los hitos más relevantes que han acontecido en torno a las investigaciones llevadas a cabo con los cementos activados alcalinamente.

Tabla I.1. Desarrollo histórico de los cementos activados alcalinamente

Año	Nombre	País	Trabajo
1930	Kuhl	Alemania	Investigó el fraguado de escorias molidas en presencia de una disolución de potasa
1937	Chassevent	Desconocido	Determinó la reactividad de la escoria utilizando disoluciones de sosa y de potasa
1940	Purdon	Bélgica	Investigó el endurecimiento de cementos elaborados con mezclas de escorias con sosa y potasa producidas a partir de sales alcalinas
1957	Glukhovsky	USSR	Sintetizó cementos a partir de arcillas (aluminosilicatos) y álcalis. Propuso distinguir entre dos sistemas A) $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (“soil cement”) B) $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$
1982	Davidovits	Francia	Utilizó álcalis mixtos con mezclas de la caolinita, caliza y dolomita (previamente calcinadas), Patentó “Geopolymer”
1984	Langton y Roy	USA	Estudio de las características de los materiales de edificios antiguos (Roma, Grecia, Chipre)
1989	Talling, Brandstert	República Checa y Finlandia	Estado del arte y futuro de los hormigones de escoria activada alcalinamente
1991	Roy y Silbee	USA	Cementos alcalinos de fraguado rápido
1993	Shi y Day	Canadá	Activación de cementos basados en puzolanas naturales y cal
1994	Glukhovsky y Krivenko	Ucrania	1ª Conferencia Inter. de Cementos y Hormigones alcalinos “Ancient, Modern and Future Concretes” and “Alkali cements”
1996	Shi	Canadá	Estudios de resistencias mecánicas, estructura porosa y permeabilidad de los morteros de escorias activados alcalinamente
1997	Fernández-Jiménez y Puertas	España	Cementos de escorias activados alcalinamente; Estudios cinéticos
1999	Palomo y Grutzeck	España y USA	Ceniza volante activada alcalinamente. Un cemento para el futuro
2002	Xu y van Deventer	Australia	Activación de minerales múltiples (Aluminosilicatos)
2006	Fernández-Jiménez y Palomo	España	Determinación cuantitativa de fases en cenizas volantes activadas alcalinamente
2006	Shi, Krivenko y Roy	International	Primer libro en ingles “Alkali activated Cements and Concrete”
2007	Duxson, Fernández Jiménez y colaboradores	Australia y España	Estado del arte en activación de aluminosilicatos
2007	Van Deventer y Palomo	Australia y España	Fundación del comité técnico RILEM “Alkali Activated Materials”

I.1.1.2 Componentes de los sistemas activados alcalinamente

Los sistemas cementantes activados alcalinamente están básicamente formados por dos componentes; el *activador alcalino* y el *material cementante*, como se muestra en la Fig. I.1.

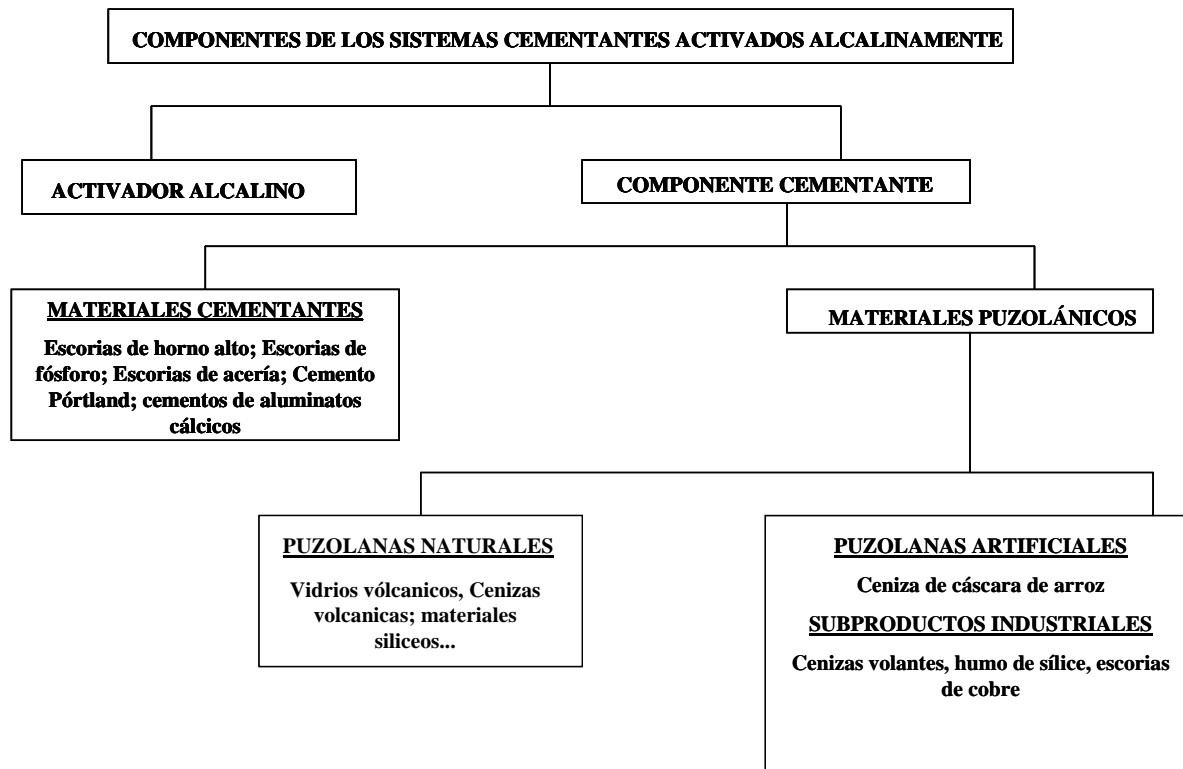


Fig. I.1 Componentes de los sistemas activados alcalinamente

I.1.1.2.1 Activadores alcalinos

Los activadores alcalinos normalmente suelen ser sales alcalinas o soluciones cáusticas. Glukhovsky y colaboradores en 1978 clasificaron los activadores en seis grupos de acuerdo con su composición química [14]:

- (1) Disoluciones cáusticas: MOH ;
- (2) Sales ligeramente ácidas no silícicas: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF , etc.;
- (3) Silicatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$;
- (4) Aluminatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$;
- (5) Aluminosilicatos $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$;
- (6) Sales fuertemente ácidas no silícicas: M_2SO_4 ;

Shi y colaboradores en 1989 concluyeron que las disoluciones cáusticas o sales alcalinas solubles cuyos aniones o grupos aniónicos puedan reaccionar con el Ca^{2+} y formar compuestos de calcio menos solubles que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pueden ser considerados como activadores [15-17]. El valor inicial del pH de la disolución activadora juega un papel importante durante las primeras etapas de activación de las escorias, especialmente a baja temperatura, mientras que la naturaleza del anión o del grupo aniónico del activador, tendrá un papel relevante durante las etapas de activación más tardías, especialmente a elevada temperatura [16] .

Muchos resultados han confirmado que los activadores alcalinos demuestran poseer selectividad; por ejemplo, el efecto que tiene un activador en el desarrollo mecánico de los materiales es diferente en escorias con diferentes orígenes. Malolepszy [18] encontró que el Na_2CO_3 es especialmente adecuado para las escorias ricas en C_2MS , mientras que el NaOH es un buen activador para escorias ricas en C_2AS . Fenómenos similares fueron también observados en la activación de sistemas “escoria-ceniza volante” [19-21] que serán descritos con mas detalle mas adelante. Shi y Day [22-24] explicaron esta selectividad en función de los mecanismos de activación, de los productos de hidratación y en función de la microestructura de las pastas.

La dosis óptima del activador alcalino varía con el componente cementante, con la naturaleza del activador y con las condiciones de curado. Diferentes investigaciones han puesto de manifiesto, por ejemplo, que las resistencias mecánicas de las escorias activadas alcalinamente aumentan con la dosis de activador [25]. Sin embargo, normalmente existe una dosis óptima de activador alcalino. En la bibliografía también existen estudios en los que se demuestra que la dosis, en el caso de usar NaOH por

ejemplo no ejerce efectos notables en las resistencias una vez que esta supera el 1%, bajo condiciones de curado con humedad [26].

Algunos subproductos industriales y materias primas de origen natural, los cuales contienen ciertas cantidades de sales alcalinas, también pueden ser usados como activadores. De hecho algunos subproductos industriales podrían ser más efectivos que los reactivos químicos tradicionales por la presencia de cantidades minoritarias de algunas impurezas que podrían reforzar el efecto del activador [27].

1.1.1.2.2 Componentes cementantes

Los componentes cementantes en los cementos activados alcalinamente, pueden ser tanto materiales cementantes como materiales puzolánicos (Ver Fig. I.1). Uno de los rasgos mas importantes en la tecnología de la activación alcalina, es que tanto materias primas naturales (por ejemplo arcillas o feldespatos) como subproductos industriales (escorias, cenizas volantes, lodos de papel, etc) pueden ser usados como materias primas. Xu y Van Deventer [28] investigaron la activación alcalina de 15 minerales naturales fundamentalmente compuestos por sílice y alúmina (granates, micas, arcillas, feldespatos, zeolitas...etc.). Sin embargo la mayoría de los estudios realizados en torno a los cementos alcalinos están basados en la activación alcalina de subproductos industriales tales como las escorias de horno alto, las escorias de fósforo, las escorias de acería, las cenizas volantes, el metacaolín...etc. Las características de estas materias primas, pueden encontrarse en la bibliografía [3,29]. También, a veces se pueden incorporar pequeñas cantidades de humo de sílice al componente cementante para modificar la distribución del tamaño de particular del sistema y así conseguir estructuras menos porosas y por lo tanto mejores comportamientos mecánicos a primeras edades. También pequeñas cantidades de cemento Pórtland pueden ayudar a incrementar el comportamiento mecánico-resistente inicial a temperatura ambiente [30]. Estudios mas recientes, muestran que pequeñas cantidades de cemento de aluminato de calcio (CAC) también pueden usarse en la mezclas cementantes como fuente de aluminio [31].

Las escorias de horno alto, las escorias de fósforo, las de acería y las cenizas volantes son subproductos cuyas características químicas y mineralógicas pueden variar en función de la fuente de origen o incluso con el cambio de condiciones en las

operaciones industriales a través de las cuales se obtienen estos productos. Esto significa que es bastante difícil obtener cementos y hormigones activados alcalinamente con composiciones y comportamiento homogéneos. En un estudio preliminar se establecieron las principales características de las cenizas volantes tipo F, para su uso como componente cementante de cementos activados alcalinamente [32]; este criterio establece que los contenidos de sílice reactiva deberán de estar entre 40-50%; el contenido de alúmina reactiva deberá ser del orden de 18-20%; el contenido en fase vítrea deberá de ser elevado (>60%); el 80-90% de las partículas deberán poseer un tamaño inferior a 45 μm ; la pérdida al fuego deberá de ser menor del 5% y el contenido en Fe_2O_3 menor del 10 %.

I.1.1.3 Productos de reacción

Es muy importante conocer la estructura y la composición de los productos de reacción de los sistemas activados alcalinamente, ya que estos parámetros son los responsables de las propiedades físicas-mecánicas y la durabilidad de dichos sistemas. Sin embargo, el principal producto de reacción es siempre un compuesto amorfo o en ocasiones nanocristalino y por lo tanto difícil de caracterizar. No obstante, se ha establecido hace tiempo, que el principal producto de reacción formado por activación alcalina de sistemas ricos en calcio y sílice (como las escorias de horno alto) es un gel de silicato cálcico hidratado, o *gel C-S-H* [4], similar al que se forma durante la normal hidratación de un cemento Pórtland. Los tetraedros de silicio en el gel enlazan de forma que se producen cadenas lineales (estructura “*dreierketten*”).

Sin embargo, este gel puede incorporar pequeños contenidos de aluminio, ocupando las denominadas posiciones puente [33-34], y consecuentemente, podría denominarse *gel C-(A)-S-H* (Ver Fig. I.2 (a)). Por el contrario, en la activación alcalina de materiales ricos en sílice y alúmina tales como las cenizas volantes y el metacaolín, el principal producto de reacción es un silicoaluminato alcalino hidratado, conocido como *gel N-A-S-H*, el cual posee una estructura tridimensional [11, 35-39] (Ver Fig. I.2 (b)). Los tetraedros de silicio y aluminio están distribuidos aleatoriamente formando un esqueleto tridimensional. Las cavidades formadas en estos geles, debido al entrecruzamiento de las cadenas, pueden acomodar cationes alcalinos, que compensan la deficiencia en el

balance de cargas generada por la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} . Este gel también se le conoce como “polímero inorgánico alcalino (IP)”.

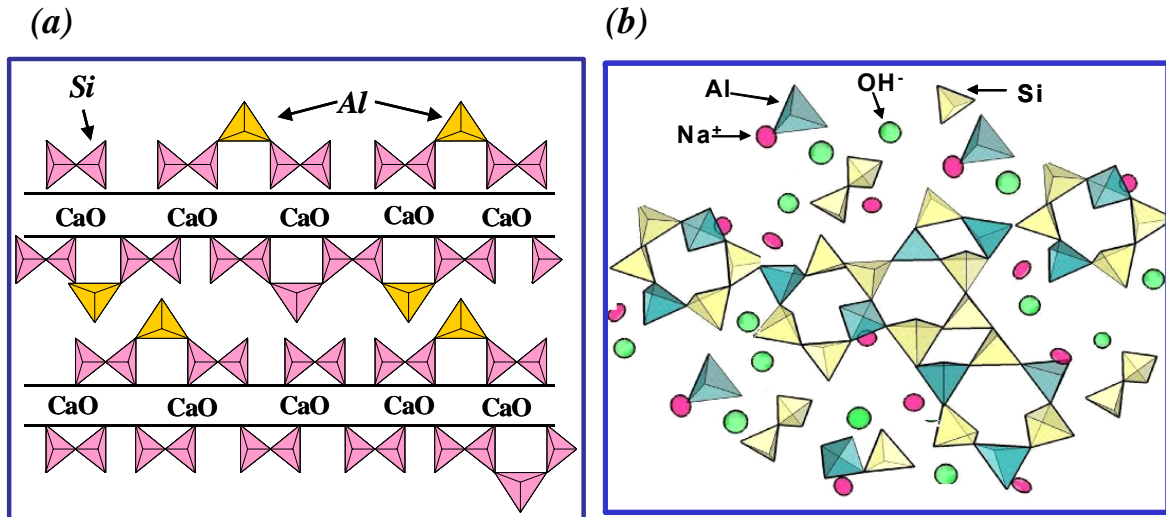


Fig. I.2 (a) Estructura del gel C-(A)-S-H [4] (b) Estructura del gel N-A-S-H [35]

Sin embargo, las mezclas cementantes activadas alcalinamente (ricas en calcio, silicio y aluminio) son normalmente mas complejas. En estos sistemas el tipo de gel formado será función de las condiciones de reacción (composición química de las materias primas, tipo y concentración del activador alcalino y temperatura de curado). Alonso y Palomo [40] y Yip y colaboradores [41] observaron que los dos tipos de geles (C-S-H y N-A-S-H) podrían ser compatibles en mezclas formadas por metacaolín e hidróxido cálcico activadas alcalinamente. El gel C-S-H predominaba en medios débilmente alcalinos (2M NaOH), mientras que el polímero inorgánico prevalecía en ambientes de elevada basicidad (10M NaOH).

I.1.1.4 Cementos activados alcalinamente

Durante las últimas décadas, se ha desarrollado una gran variedad de cementos activados alcalinamente. Basándonos en la naturaleza de los componente cementantes los sistemas alcalinos se podrían clasificar, principalmente, en tres categorías [9]: (1) Cementos con base escoria; (2) Mezclas que incluyen cemento Pórtland y (3) Cementos

puzolánicos. Cada categoría incluye diferentes sistemas cementantes. Estas categorías se describen a continuación:

1.1.1.4.1 Cementos con base escoria

Los cementos con base escoria pueden incluir los siguientes componentes cementantes:

- Escoria de horno alto
- Escoria de fósforo
- Sistemas escoria de horno alto-ceniza volante
- Sistemas escoria de horno alto-escorias de acería
- Sistemas escoria de horno alto-MgO
- Sistemas de múltiples componente y base escoria de horno alto

Entre estos sistemas, los cementos de escorias de horno alto activados alcalinamente han sido los más ampliamente investigados. Son múltiples los trabajos realizados en torno a esta categoría de cementos. Las características más importantes de estos sistemas se pueden resumir en los siguientes puntos:

- (1) El principal producto de reacción formado en todos los casos es un gel C-S-H. Sin embargo, la relación Ca/Si y el contenido de aluminio del gel depende de la naturaleza del activador, de la composición química de los componentes cementantes y de las condiciones de curado (tiempo y temperatura). Los productos secundarios de reacción también dependen de estas variables.
- (2) El comportamiento mecánico-resistente de los cementos de escorias activadas alcalinamente esta predominantemente controlado por la naturaleza de la escoria empleada así como por la dosificación del activador empleado.
- (3) Un diseño adecuado de los cementos y hormigones de escoria activados alcalinamente puede derivar en sistemas que muestren un comportamiento mecánico resistente y propiedades durables mejores que los cementos y hormigones tradicionales (Pórtland) como se muestra en la Fig. I.3(a) [23].
- (4) Dependiendo de la naturaleza del activador, los morteros y pastas de cemento de escorias activadas alcalinamente pueden mostrar una mayor o menor estructura porosa que las pastas y morteros de cemento Pórtland. La relación

entre la porosidad y el comportamiento mecánico de los cementos de escoria activados alcalinamente es diferente a la de los cemento Pórtland, como se muestra en la Fig. I.3 (b) [42].

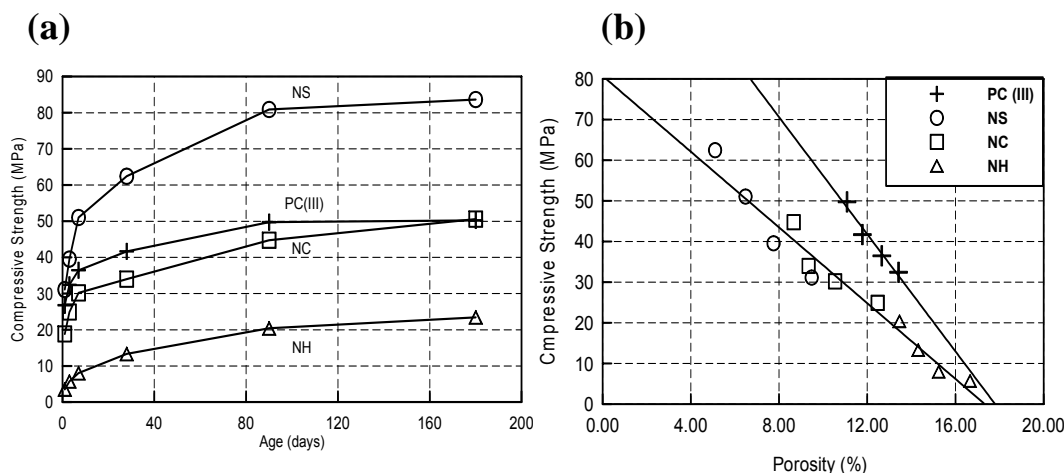


Fig. I.3 (a) Desarrollo de las resistencias mecánicas de los morteros de cementos de escoria activadas alcalinamente y morteros de cemento Pórtland [23]; **(b)** Relación entre la porosidad y las resistencias mecánicas de los morteros de escorias activadas alcalinamente y morteros de cemento Pórtland [42]; (Leyenda: PC (III) – Cemento Portland tipo III; NS – Escoria activada con Na₂SiO₃; NH- Escoria activada con NaOH; NC- Escoria activada con Na₂CO₃)

(5) En condiciones de humedad, los cementos de escoria activada alcalinamente, pueden exhibir menor permeabilidad al agua y a los cloruros, y mejores resistencias a medios corrosivos (tales como ácidos, sulfatos, y cloruros) que los cementos convencionales. La resistencia a la corrosión por ácidos y el ataque por sulfatos de estos sistemas se muestran en la Tabla I.2. (Fig. I.4).

(6) Bajo condiciones de humedad controlada y de saturación, los cementos de escorias activadas alcalinamente se carbonatan más rápidamente que los cementos tradicionales.

(7) Cuando se emplean áridos potencialmente sensibles a la reacción álcali-sílice¹, los cementos de escoria activada alcalinamente pueden sufrir grandes expansiones. La expansión dependerá de la naturaleza de los componentes cementantes, la

¹ Reacción química conocida en el ámbito del cemento Pórtland, en la que se ven involucrados los hidróxidos alcalinos, generalmente derivados de los álcalis del cemento y determinadas formas de sílice reactiva presente en los áridos, en la que se produce un gel de naturaleza expansiva

dosificación del activador alcalino y la relación agua / cemento empleada. Sin embargo, la reacción álcali-sílice y la expansión podría ser eliminada o atenuada por la incorporación de puzolanas tales como cenizas volantes de bajo contenido en cal, humo de sílice y metacaolín.

(8) Los aditivos empleados con el cemento Pórtland, pueden no ser efectivos y de hecho no todos lo son en los cementos de escoria activada alcalinamente [43].

(9) El comportamiento de los hormigones y cementos de escoria ante los ciclos de hielo-deshielo es tan bueno o incluso mejor que los de los hormigones tradicionales de cemento Pórtland.

Tabla I.2. Resistencia a la flexión de probetas de hormigón (10 x10 x60 mm) de escoria activada alcalinamente en diferentes soluciones de sulfatos (% en peso) [23]

Sulfato	Activador alcalino	Resistencias a flexión, MPa				
		Hormigón de escorias activadas alcalinamente			Hormigón referencia	
		Escoria básica Mb=1.18	Escoria Neutra Mb=1.05	Escoria ácida Mb=0.75	Cemento Portland sulforesistente	Cemento Portland
		Duracion del ensayo, meses				
		3/6	3/6	3/6	3/6	3/6
Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	11.23/11.44	—	12.01/13.14	8.76/ 7.67	6.34/3.71
	Na ₂ SiO ₃	16.23/17.58	10.11/14.66	18.25/19.87		
ZnSO ₄	Na ₂ CO ₃	11.92/9.40	—	9.06/2.18	9.43/13.20	6.88/1.34
	Na ₂ SiO ₃	17.02/17.55	8.07/13.33	19.84/20.39		
CuSO ₄	Na ₂ CO ₃	2.04/2.81	—	10.76/5.22	10.58/11.92	7.23/2.16
	Na ₂ SiO ₃	17.14/2.01	8.63/4.67	16.55/16.74		
NiSO ₄	Na ₂ CO ₃	6.80/0.00	—	8.26/6.46	9.01/11.11	6.50/1.16
	Na ₂ SiO ₃	14.85/15.41	9.66/ 9.17	17.38/12.40		
Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ CO ₃	0	—	6.19/9.38	8.21/7.39	0
	Na ₂ SiO ₃	7.82/6.65	2.73/2.50	7.82/6.65		
(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	0	—	0	8.98/6.92	0
	Na ₂ SiO ₃	2.10/0.00	4.76/2.27	0		
MgSO ₄	Na ₂ CO ₃	0	—	0	9.63/ 8.83	0
	Na ₂ SiO ₃	0	9.32/13.54	0		
MnSO ₄	Na ₂ CO ₃	0	—	0	9.06/6.07	0
	Na ₂ SiO ₃	0	13.17/ 9.91	0		

(10) Puesto que las pastas y hormigones de escoria activada alcalinamente no contienen portlandita, estos muestran un mejor comportamiento de resistencia al fuego que los hormigones de cemento Pórtland.

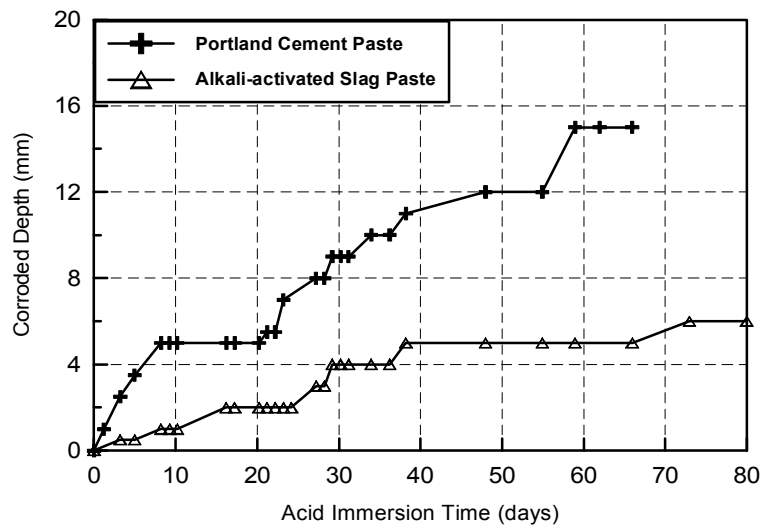


Fig. I.4 Corrosión de las pastas de cemento en solución de ácido acético a pH 3 [44]

I.1.1.4.2 Mezclas que incluyen cemento Pórtland

Los materiales cementantes suplementarios tales como las escorias de horno alto, las escorias de fósforo, las cenizas volantes y las puzolanas naturales se emplean habitualmente en mezclas con cemento Pórtland o como sustitutos de parte del cemento Pórtland en los hormigones. Generalmente, el uso de estos materiales incrementa los tiempos de fraguado y produce un descenso en el comportamiento mecánico a edades tempranas en los cementos y hormigones. Diversos estudios han indicado que la adición de activadores alcalinos puede potenciar las propiedades puzolánicas o cementantes de estos materiales suplementarios y mejorar las propiedades de los sistemas, especialmente a primeras edades. Entre los sistemas cementantes mas frecuentemente investigados son de destacar:

- Mezclas de cemento Pórtland-escorias de horno alto
- Mezclas de cemento Pórtland-escorias de fósforo
- Mezclas de cemento Pórtland-cenizas volantes
- Mezclas de cemento Pórtland-escorias de acería y escorias de horno alto
- Mezclas de cemento Pórtland-cenizas volantes- escorias de horno alto
- Mezclas de cemento multicomponente

El proceso de activación alcalina y las características principales de estos conglomerantes conteniendo cemento Pórtland se pueden resumir en los siguientes puntos:

- (1) Los sulfatos alcalinos son activadores muy eficientes y de bajo coste cuando los contenidos de cemento Pórtland o de clinker son mayores del 20 %, aunque hay que considerar las características de los materiales cementantes suplementarios.
- (2) El comportamiento mecánico de los cementos activados con sulfatos alcalinos es solo ligeramente mayor o incluso, en ciertas ocasiones, menor que el de los sistemas constituidos 100 % con cemento Pórtland.
- (3) El uso de silicato sódico soluble (*waterglass*) es normalmente muy efectivo cuando los contenidos de cemento Pórtland o de clinker son menores del 20 %. Los cementos activados con *waterglass* pueden desarrollar mayores resistencias mecánicas que las que presentan los sistemas normales de cemento Pórtland.
- (4) La retracción al secado y la fluencia puede aumentar en estos sistemas con el descenso del contenido de cemento Pórtland.
- (5) Diferentes estudios han confirmado que el uso de activadores alcalinos tales como el Na_2SO_4 resulta muy efectivo para el incremento de las resistencias a primeras edades de los sistemas “cemento Pórtland -escorias de fósforo” activados alcalinamente. El efecto del contenido de escoria de fósforo en el desarrollo de las resistencias mecánicas de estos sistemas se muestra en la Fig. I.5.
- (6) También se ha probado que el Na_2SO_4 es un activador efectivo en el incremento de las resistencias de los sistemas cemento- escorias de acería. La adición de un 4 % de Na_2SO_4 puede provocar un descenso en el tiempo inicial y final de fraguado.
- (7) Zivica [45] encontró que la sustitución de cemento por escorias en niveles de 70 a 90 % producía un descenso significativo de las resistencias mecánicas en tiempos de reacción que iban de 1 a 90 días. Sin embargo la adición de silicato sódico a los morteros de cemento conteniendo un 70 % de escorias incrementaba notablemente los valores de resistencias mecánicas.
- (8) La medida del desarrollo mecánico a largos periodos de reacción indica que el uso de activadores en los sistemas “cemento Pórtland-escorias” genera un incremento de las resistencias durante los primeros 90 días, tiempo a partir de cual no se observa ningún efecto notable con respecto al mismo sistema sin activar (hidratado con agua), como se muestra en la Fig. I.6 [46].

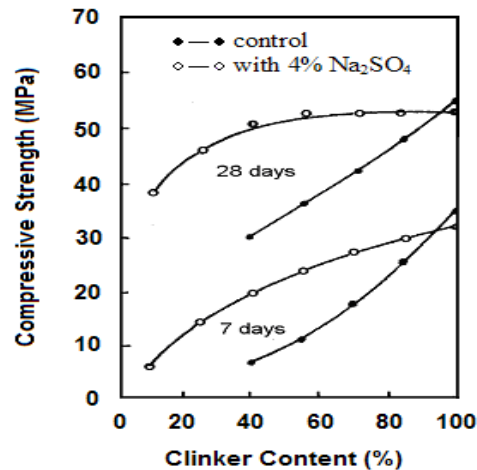


Fig. 1.5 Efecto de la adición de un 4 % de Na_2SO_4 en las resistencias mecánica a compresión en los sistemas “cemento Pórtland-escoria de fósforo” con diferentes cantidades de clinker [17]

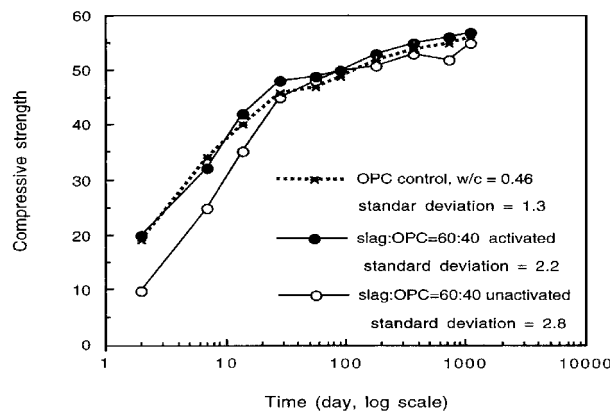


Fig. 1.6 Desarrollo de resistencias a largos periodos de reacción en cementos Pórtland (OPC), cementos Pórtland con escorias y mezclas de cemento Pórtland-Escoria activada alcalinamente (NaOH 2 M) [46]

1.1.1.4.3 Cementos puzolánicos

A finales de los años 50 y principios de los 60, Glukhovsky descubrió los principios básicos que le permitieron producir mezclas hidráulicas por activación alcalina de materiales silicoaluminosos, en particular los minerales de la arcilla, incluyendo el metacaolín, los cuales en el proceso de reacción y endurecimiento podían llegar a

formar zeolitas [7]. Dicho autor llamo a este tipo de materiales “*soil cements*”. Años mas tarde Krivenko [47] denominó “*geocementos*” a este tipo de materiales cementantes; de este modo subrayaba analogías con los minerales naturales. Davidovits [11] llamó “*geopolimeros*” a estos conglomerantes puesto que poseen una estructura polimérica. Otros autores han escogido otros nombres para denominar a estos materiales: *hydroceramicas* (Grutzeck), *polímeros inorgánicos* (Van Deventer) y *zeocementos* (Palomo). Los cementos puzolánicos activados alcalinamente incluyen los siguientes sistemas cementantes:

- Cementos de metacaolín activado alcalinamente
- Cementos de cenizas volantes activadas alcalinamente
- Cementos de vidrios sódico-cálcicos activados alcalinamente

Las principales características de estos cementos puzolánicos activados alcalinamente se resumen en los siguientes puntos:

- (1) Normalmente solo los hidróxidos alcalinos y los silicatos alcalinos pueden ser empleados como activador.
- (2) El gel N-A-S-H es el principal producto de reacción tanto a temperatura ambiente como a otras temperaturas de curado (65° C, 85° C, 100° C, etc.). Sin embargo, en sistemas que contienen calcio, cuando la concentración alcalina del activador es baja se obtiene como productos de reacción una mezcla de geles N-A-S-H y C-S-H, con predominio del gel C-S-H sobre el N-A-S-H. Las zeolitas pueden ser identificadas como productos secundarios de reacción después del tratamiento hidrotermal de estos materiales.
- (3) Los cementos curados a temperatura ambiente desarrollan bajas resistencias mecánicas y alta retracción. La retracción es inversamente proporcional al contenido de cal de las materias primas. Los cementos con bajos contenidos en cal, curados a elevadas temperaturas, desarrollan tempranas resistencias mecánicas y tienen muy baja retracción
- (4) Los cementos de ceniza activada alcalinamente poseen un buen comportamiento resistente frente a los ácidos y al agua. El proceso de degradación de los morteros de ceniza volante activada alcalinamente es muy diferente al de los

morteros de cemento Pórtland debido a sus características mineralógicas [37,48-49].

- (5) Al igual que otros cementos activados alcalinamente, las resistencias mecánicas de los cementos constituidos por mezclas de metacaolín/ceniza volante son dependientes de la naturaleza y la dosificación del activador, de las características del propio metacaolín y de la ceniza, y de la temperatura de curado. Katz investigó la activación de la ceniza volante tipo F con una disolución de NaOH y observó que las resistencias mecánicas a los 7 días de los cementos de ceniza activada alcalinamente incrementaban con la concentración de NaOH [50]. Esto significa que la activación de las cenizas volante requiere de elevadas concentraciones de álcalis ya que la formación del gel N-A-S-H no se ve favorecida en condiciones de baja alcalinidad.
- (6) Cuando se emplean silicatos alcalinos como activador, se pueden conseguir valores muy elevados de resistencias mecánicas en los cementos de metacaolín o ceniza volante [51-55]. Sin embargo para lograr estas altas resistencias también es necesario curar a temperaturas moderadamente elevadas (65-90° C) (es interesante el hecho observado de que los hormigones de ceniza volante activada alcalinamente desarrollan resistencias mecánicas mas rápidamente cuando se incrementa la temperatura de curado (ver Fig. I.7 (a) y (b)) [56].

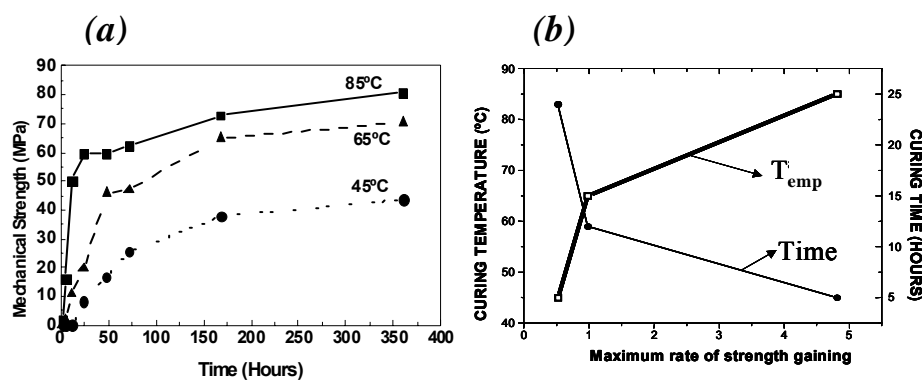


Fig. I.7 (a) Evolución de las resistencias mecánicas de los morteros de ceniza volante activada alcalinamente en función de la temperatura de curado; **(b)** Velocidad de desarrollo de resistencias mecánicas en función de las temperaturas de curado [56].

I.1.1.5 Aplicaciones de los cementos alcalinos

Desde el descubrimiento de los cementos y hormigones activados alcalinamente, estos materiales han sido producidos comercialmente y usados con diferentes propósitos en una gran variedad de construcciones en la Unión Soviética, China y algunos otros países. Durante los últimos 40 años se ha ganado una gran experiencia en el diseño, la producción y las aplicaciones de estos materiales que incluyen:

- Hormigones estructurales
- Pavimentos
- Tuberías para canalizaciones
- Traviesas de ferrocarril
- Piletas
- Hormigones refractarios
- Cementos para pozos de petróleo

Durante los años 1999-2000, un grupo de científicos ucranianos, examinaron diferentes edificios y construcciones hechas en el pasado con hormigones y cementos de escorias activadas alcalinamente: sistemas de colectores construidos en 1966 (Odessa, Ukraine); un edificio residencial de 15 plantas construido en 1960; pavimentos de hormigón especial para soportar vehículos de elevada carga (50-60 t) ejecutado en 1984; un edificio residencial de 24 plantas construido en 1994; traviesas de ferrocarril de hormigón pretensado fabricadas en 1988 (Ver Fig. I.8). En todos los casos y hasta la fecha, los hormigones y cementos de escoria activados alcalinamente, han mostrado unas condiciones de servicio excelentes que incluso supera el comportamiento de hormigones de cemento Pórtland usados en aplicaciones similares. Los ensayos realizados para observar el comportamiento de estos sistemas ante diferentes medios y el examen microestructural de algunas muestras de estas estructuras indicaron que las propiedades de estos hormigones dependían sobre todo de las características de las materias primas empleadas, de las condiciones de servicio y del tiempo [57].

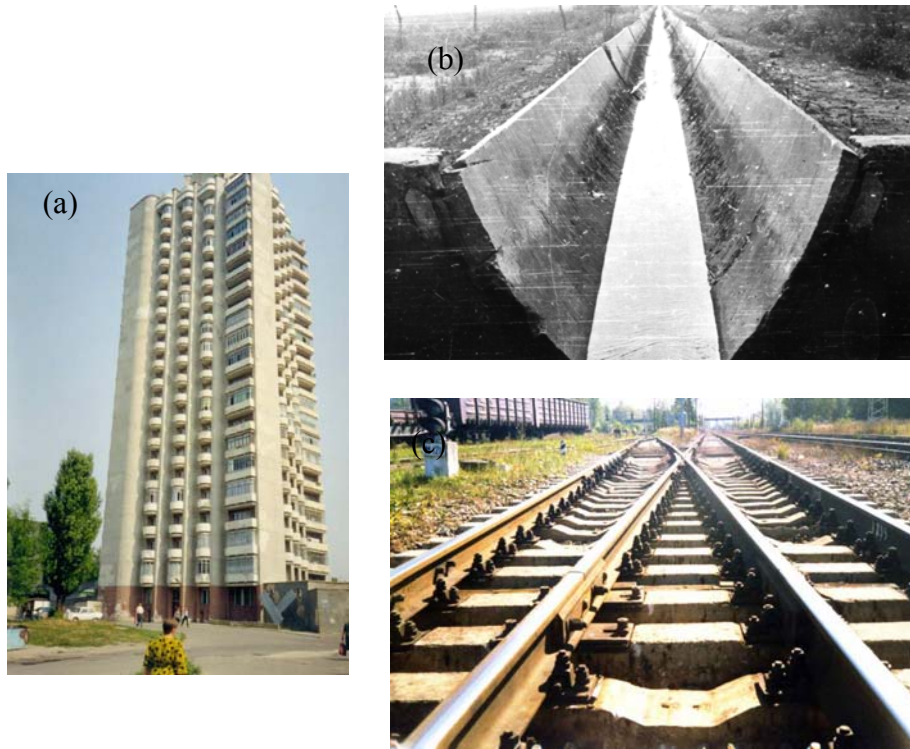


Fig. I.8 (a) Edificio construido con hormigones de escoria activada alcalinamente, Berezina Street 2, Lipetsk, Russia, 1994 [fotos obtenidas del Prof. Pavel Krivenko] ; (b) Canalización construida entre 1962-1964; (c) Traviesas de hormigón pretensado producido por activación alcalina de escorias. Línea Moscú-San Petesburgo (Rusia). Construida en 1989 [Prof. Pavel Krivenko]

Más recientemente un grupo de científicos españoles y australianos han desarrollado diferentes tipos de aplicaciones con hormigones de ceniza volante activada alcalinamente: traviesas de ferrocarril y tubos para canalizaciones (Ver Fig. I.9) [5,55-61].

Algunas características mecánicas de estos hormigones de ceniza volante activada fueron determinadas en función de las condiciones de curado (temperatura y tiempo de curado) y de la composición del hormigón. Es interesante mencionar que estos nuevos hormigones fabricados con ceniza volante activada no solo presentan mayores resistencias mecánicas que los hormigones normales de cemento Pórtland (OPC), sino que también muestran un excelente comportamiento adherente con los refuerzos de acero y una también excelente estabilidad dimensional [59].

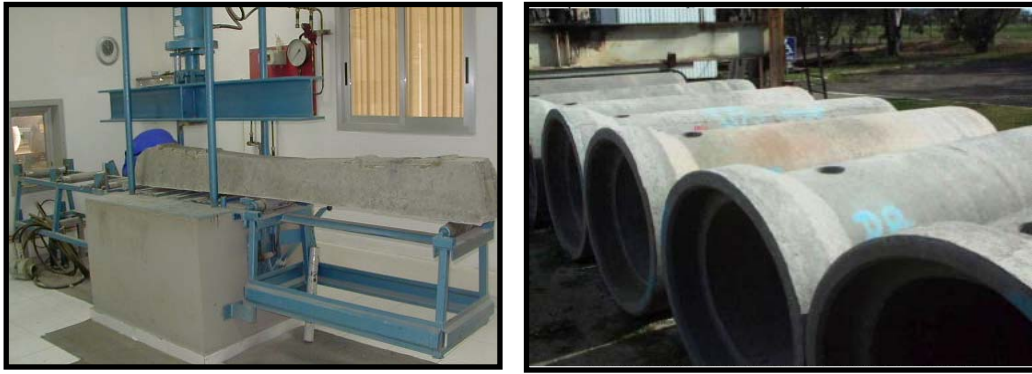


Fig. 1.9. Hormigones de ceniza volante activadas alcalinamente (a) Traviesas de ferrocarril [61] (b) Tubos para la red de alcantarillado (1500 mm de diámetro) [58]

Finalmente, merece la pena mencionar que los elementos prefabricados hechos con hormigones de ceniza activada alcalinamente, han sido fabricados sin cambio alguno en los sistemas de producción normalmente empleados con los prefabricados convencionales de cemento Pórtland [61]. Además se pueden fabricar productos con diferentes grados resistentes solo modificando las características del activador alcalino empleado. Los activadores que incluyen determinadas cantidades de sílice soluble, son adecuados para la aceleración de la reacción de la ceniza e incluso pueden estimular la formación de un producto final mas polimerizado con menos poros y mayores resistencias mecánicas. Todo ello puede permitir la adaptación de los materiales, el precio...etc. a las necesidades de la industria de los prefabricados.

I.1.1.6 Normas y especificaciones para los cementos alcalinos

A pesar de existir un gran número de investigaciones sobre estos sistemas y diversas aplicaciones en diferentes campos, solo algunos países de la antigua la Unión Soviética tienen normas y especificaciones para el uso de hormigones y cementos alcalinos. Existen más de 60 especificaciones y normas relativas a los cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente. Estas especificaciones y normas cubren aspectos tan diversos como las materias primas, los cementos, estructuras y productos manufacturados. Estas normas están cuidadosamente discutidas en el libro de Shi, Roy y Krivenko [3]. Mas

recientemente se ha establecido un comité técnico dentro de la RILEM² (*Alkali Activated Materials*) con el objeto de analizar el estado actual del conocimiento de los cementos activados alcalinamente y desarrollar una serie de recomendaciones las cuales podrían ser el punto de partida de las futuras normas de estos nuevos cementos.

I.1.1.7 Aspectos de futuro a considerar en los sistemas alcalinos

Basándonos en la experiencia tanto de laboratorio como de campo en el uso de los sistemas alcalinos se plantean algunos de los principales problemas que afectan a sus productos de reacción:

- La mayoría de los aditivos que existen en el mercado están pensados principalmente para hormigones de base cemento. Estos no funcionan bien con los cementos alcalinos.
- Las características químicas y físicas de las escorias o de las cenizas volantes pueden variar significativamente en función de la fuente de origen y del tiempo. Controles rigurosos y garantías de calidad de los cementos de escoria o de ceniza activados alcalinamente son retos que deberían considerarse seriamente.

No obstante, como ya se ha indicado previamente, dependiendo de la naturaleza de los componentes cementantes de partida se pueden obtener como principales productos de reacción: gel C-S-H (con baja relación Ca/Si) o gel de aluminosilicato alcalino (N-A-S-H). Si nos centramos concretamente en los problemas específicos que aquejan a cada tipología de cementos según los productos de reacción que desarrollan, entonces se puede hacer las siguientes consideraciones; en función del producto de reacción se puede distinguir:

➤ **Cementos y Hormigones basados en la formación de gel C-S-H (Cementos de escoria)**

- Los cementos y hormigones de escoria activada alcalinamente muestran habitualmente problemas de eflorescencias por el lixiviado de los álcalis, que

² Red Internacional de laboratorios de ensayos de materiales

reaccionan con el CO_2 atmosférico formando carbonatos alcalinos. Este problema estético se podría mejorar mediante un control de la dosificación de álcalis.

- Los hormigones y las pastas de cemento alcalino curadas a temperatura ambiente siempre exhiben una gran retracción al secado, lo cual puede conducir a la aparición de grietas en condiciones de sequedad. La retracción normalmente aumenta conforme disminuye el contenido de cal de estos sistemas y principalmente cuando se emplean disoluciones de silicato sódico como activador alcalino. Este problema se podría atenuar mediante el empleo de aditivos y un control de la composición del sistema.
- Los cementos y hormigones de escoria activada alcalinamente pueden carbonatarse lentamente bajo condiciones húmedas. Un control más exhaustivo de las condiciones de curado podría atenuar dicho proceso.
- Es necesario llevar a cabo más investigaciones en relación a la reacción álcali-sílice para comprender los mecanismos de expansión. Las características de las escorias varían desde la fuente de origen y afectan a la potencial expansión por reacción álcali-sílice. Se deben tomar precauciones ante este problema, especialmente cuando se usan áridos potencialmente reactivos.

➤ **Cementos y Hormigones basados en la formación de gel N-A-S-H (Cementos de ceniza volante)**

- En el diseño de los hormigones de ceniza volante activada alcalinamente las proporciones de la mezcla, el procedimiento del mezclado, el tiempo y temperatura de curado, la naturaleza y concentración del activador, y la relación ceniza/solución activadora...etc. afectan al desarrollo de las características mecánicas de estos sistemas, como ocurre en los hormigones de cemento Pórtland. Un riguroso control de estas variables ayudará a mejorar el comportamiento mecánico de estos sistemas.
- El principal inconveniente que requiere de investigaciones futuras con respecto a la aplicación de este material esta relacionado con las propiedades reológicas y el tiempo de fraguado, especialmente cuando se emplea silicato sódico como activador. Este problema es un tema que hoy en día no está resuelto puesto que

los aditivos empleados en mejorar la reología de los sistemas de cemento no son efectivos para el caso de los hormigones de base ceniza.

- Es necesario la aplicación de temperaturas relativamente elevadas (70-85° C) durante las primeras horas de reacción para que el sistema endurezca y una elevada humedad relativa (~99 %) para evitar la fisuración y la carbonatación.

Resumiendo, desde el descubrimiento de los primeros cementos y hormigones alcalinos a finales de los años 50, una gran variedad de cementos y hormigones activados alcalinamente han sido investigados. Subproductos industriales y materiales reciclados, tales como las escorias de horno alto, las escorias de fósforo, las escorias de acería, y las cenizas volantes pueden ser empleados como componentes cementantes. Las características de los componentes cementantes y la naturaleza y dosis del activador alcalino tienen un efecto fundamental en la reactividad, desarrollo microestructural y comportamiento de los materiales endurecidos. Los cementos y hormigones activados alcalinamente bien diseñados, pueden mostrar mejores comportamientos que los hormigones de cemento Pórtland convencional. Sin embargo, las elevadas retracciones al secado, las potenciales expansiones por reacción álcali-sílice, la homogeneidad de las materias primas y los controles y garantías de calidad de los cementos y hormigones activados alcalinamente son las principales preocupaciones para el uso futuro de estos materiales.

La sustitución de parte del clinker por materiales puzolánicos y el uso de nuevas mezclas alternativas son dos posibles prácticas de las cuales la industria del cemento Pórtland puede beneficiarse en su intento de reducir las emisiones de CO₂.

Innumerables artículos han sido escritos en el último siglo sobre la sustitución de clinker por materiales puzolánicos tales como las cenizas volantes, las puzolanas naturales, y las escorias. De hecho la normativa vigente (EN 197-1:2000) define el tipo de materiales apropiados para su uso como sustitutivos de parte del cemento Pórtland así como la máxima cantidad de estos que puede ser empleada (la mayoría de las normativas limitan el máximo contenido de cenizas volantes en un cemento al 55%, para un cemento tipo IV). En la presente tesis doctoral se estudia, en una primera parte, la sustitución de cemento Pórtland por elevados contenidos de ceniza volante (en cantidades superiores a las establecidas en las normas) y su activación alcalina como una alternativa al procedimiento de hidratación normal del cemento.

I.2 QUÍMICA DE LOS SILICATOS

Tal y como se ha descrito en la primera parte de esta introducción, los principales productos de reacción de los sistemas cementantes activados alcalinamente, son, dependiendo de múltiples factores, como las materias primas empleadas o el tipo y las características del activador, un *gel C-S-H*, silicato cálcico hidratado, y /o un gel *N-A-S-H*, un aluminosilicato alcalino hidratado. Ambos productos son cuasi amorfos y responsables principales de las características físicas, químicas y mecánicas de estos sistemas. Disponer de la máxima información de estos geles es obvio que ayudará a entender el comportamiento de los sistemas objeto de estudio. Por ello en la segunda parte de la presente tesis doctoral se plantea como objetivo fundamental el estudio de los geles C-S-H y N-A-S-H así como su comportamiento ante diferentes situaciones.

I.2.1 CARACTERÍSTICAS DEL GEL C-S-H

El gel C-S-H (silicato cálcico hidratado) principal producto de hidratación del cemento Pórtland, es el responsable de la mayoría de las características física, químicas y mecánicas de dicho cemento. Se conocen más de 30 fases cristalinas de silicatos cálcicos hidratados. De hecho, la formación de estos geles a temperatura ambiente presenta estructuras tanto amorfas como semicristalinas. El sistema de fases en equilibrio $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente ha sido ampliamente estudiado, lo que ha facilitado una mejor comprensión de la interacción entre el calcio y la sílice en la estructura que forma el gel C-S-H [62-63].

La composición de estos geles varía considerablemente en función de múltiples parámetros como son los materiales de partida y el pH.

I.2.1.1 Estructura del gel

En la reacción de hidratación del cemento Pórtland con el agua se forma como principal producto de reacción un gel C-S-H prácticamente amorfo. Durante un largo periodo de tiempo, se estudiaron las estructuras cristalinas de diferentes fases de silicatos cálcicos en busca de alguna pista que pudiera proporcionar explicaciones convincentes en torno a la naturaleza y al orden a corto alcance presente en este material. Taylor [64], uno de

los investigadores de mas prestigio en el campo de la química del cemento, sugirió en 1986, que el gel C-S-H formado a partir de la hidratación del Ca_3SiO_5 contenía dos clases de estructuras locales, una de las cuales estaría relacionada con la tobermorita 1.4 nm y la otra con la jennita. La tobermorita presenta una estructura *tipo Dreierketten* [64,65]; los tetraedros de sílice se repiten a intervalos de tres o cuatro unidades a ambos lados de una lámina central de Ca-O. Dos tetraedros de silicio (llamados par tetraédrico) comparten dos oxígenos con la lámina de CaO, mientras que un tercero (tetraedro puente) comparte los oxígenos con el par tetraédrico. Además, en el espacio interlaminar se sitúan las moléculas de agua y los cationes de calcio adicionales.

En la tobermorita, la relación Ca/Si es de 0.83, pero este valor varía fácilmente en las formas menos cristalinas (Ver Fig. I.10). La jennita, al igual que la tobermorita, presenta una estructura basada en una capa central de CaO, flanqueada por filas de silicatos (tipo Dreirketten), presentando también átomos de calcio y moléculas de agua entre las capas [65]. La principal diferencia entre ambas estructuras es la presencia de grupos OH^- sustituyendo a tetraedros de sílice en la cadena simple Dreirketten, lo cual origina una considerable ondulación de la capa de CaO.

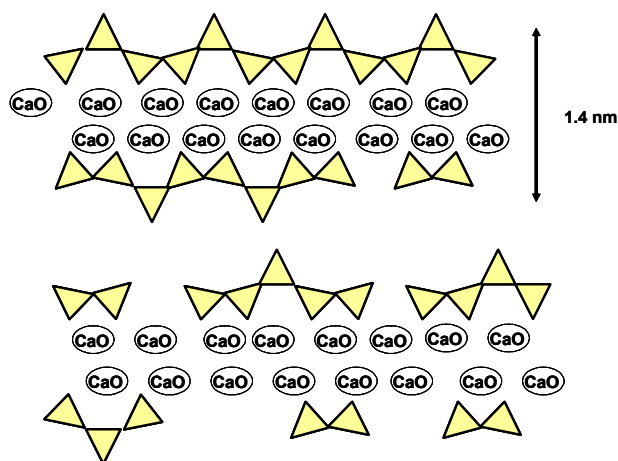


Fig. I.10. Modelo estructural propuesto para el gel C-S-H [65]. Los espacios interlaminares están ocupados por cationes Ca^{2+} adicionales, grupos OH^- , y moléculas de agua (estos no están representados en el modelo estructural)

Por otro lado Richardson y colaboradores [66], propusieron un modelo del gel C-S-H similar al de Taylor, asumiendo que el aluminio podría sustituir al silicio en los

tetraedros puente, ya que en el estudio de este tipo de estructura a través de NMR de ^{29}Si se observó la presencia de una señal a -82 ppm, asignada a unidades $\text{Q}^2(1\text{Al})$. El balance de cargas es posible por la incorporación de cationes alcalinos o de iones Ca^{2+} entre las capas. Este modelo fue posteriormente representado por Andersen y colaboradores [67]. En la Fig. I.11 se observa una representación esquemática del modelo propuesto por Andersen, donde se observa que la cadena de tetraedros de SiO_4 de la parte superior es una unidad octamérica, donde los tetraedros de SiO_4 puente (Q^2_{B}) unen a tres dímeros, dando lugar a dos grupos finales de cadena (Q^1) y cuatro grupos SiO_4 (Q^2_{P}). En la parte inferior de la figura se ilustra la incorporación de aluminio en posición puente ($\text{Q}^2(1\text{Al})$). Además se muestra un defecto en la estructura de la tobermorita, donde un tetraedro desaparece, dejando dos sitios Q^1 vecinos.

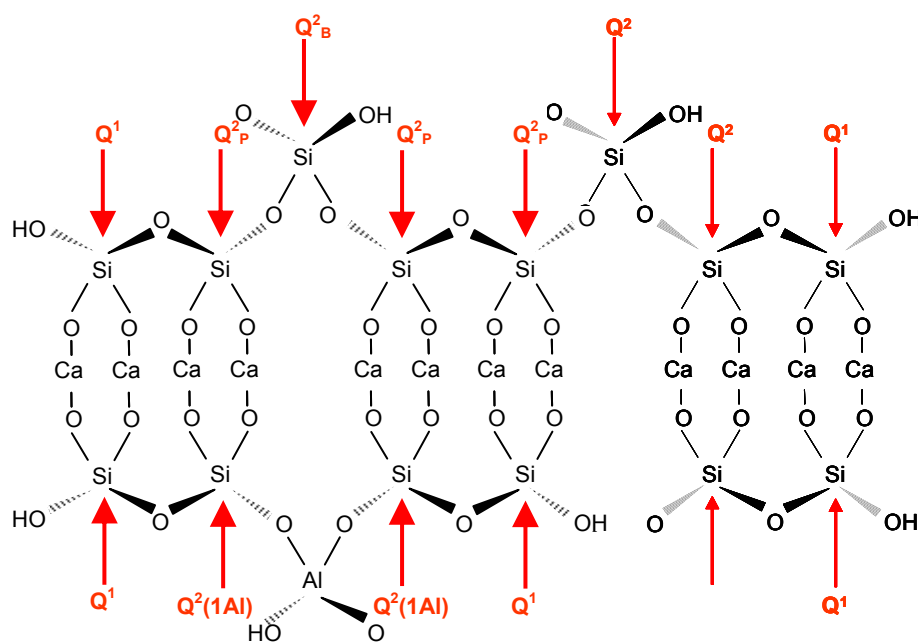


Fig. I.11 Representación esquemática del modelo propuesto por Andersen y colaboradores, donde el aluminio sustituye a un silicio ([67])

I.2.1.2 Factores que afectan a las características estructurales y composicionales del gel

Los factores que afectan tanto a la composición como a la estructura de los geles C-S-H son múltiples; la temperatura, la humedad relativa, el pH y la presencia de álcalis y aluminio ejercen gran influencia en la composición y en la nanoestructura del gel C-S-H. En la bibliografía existen muchos trabajos en los cuales estudian los efectos de estos factores en estos geles C-S-H [67-85].

Con respecto al efecto de la **temperatura**, se ha observado [68,69] que elevadas temperaturas favorecen la polimerización de los geles C-S-H con respecto a los formados a temperatura ambiente bajo las mismas condiciones de síntesis. La **humedad relativa** también afecta a la estructura del gel formado; los geles C-S-H curados a bajas humedades relativas presentan menores distancias “d” (reducción en el espacio basal por la pérdida de moléculas de agua de entre las capas) que los geles formados a elevados valores de humedad relativa. Cong y colaboradores [71], estudiaron los cambios estructurales en geles C-S-H sintéticos en diferentes rangos de humedad relativa (de 9 % a 100 %) y de temperatura (de 25 a 200° C). Los resultados a los que llegaron permitieron concluir que la temperatura (por encima de 100 ° C) tiene un efecto mas pronunciado sobre la estructura que los cambios en la humedad relativa. El calentamiento de los geles C-S-H elimina las moléculas de agua y los grupos OH⁻ del espacio entre capas, promoviendo la formación de estructuras más polimerizadas y desordenadas con un menor espaciado basal. Un descenso en la humedad relativa parece que solo elimina el agua entre capas y reduce el espacio basal pero no promueve cambios en la polimerización a pesar de obtener estructuras más desordenadas [71].

El efecto que tiene el valor del **pH** tanto en la composición química, como en la estructura del gel C-S-H ha sido también investigado [72-73]. Así Matsuyama y colaboradores demostraron que este factor es un condicionante vital en la síntesis de geles C-S-H, ya que la formación de este gel no es posible a valores de pH ácidos [72].

Pero la temperatura, la humedad relativa y el pH no son los únicos factores que afectan al gel C-S-H. En un normal proceso de hidratación de cemento Pórtland, el gel C-S-H interacciona con otros componentes del cemento, como pueden ser los álcalis del propio cemento. De hecho la bibliografía indica que algunas mezclas inorgánicas, que contienen óxidos de sodio y de aluminio juegan un papel significativo en los mecanismos de reacción y la cinética de hidratación del cemento Portland [74].

El efecto que tienen los *óxidos alcalinos* (Na_2O) en los silicatos cálcicos hidratados ha sido estudiado, fundamentalmente, en geles sintetizados a elevadas temperaturas o tras prolongados tiempos de reacción [74-79]. Nelson, por ejemplo, encuentra que la pectolita, un silicato sódico cálcico, es una fase estable que puede coexistir con otros silicatos cálcicos típicos de la hidratación del cemento, como la tobermorita y la xonolita [75]. Bleckman también habla de la coexistencia de estas fases como resultado de reacciones hidrotermales que ocurren en suspensión acuosa en presencia de los óxidos mencionados [76]. Sung –Yoon Hong y colaboradores hacen reaccionar geles C-S-H de diferentes relaciones Ca/Si con NaOH y KOH en diferentes concentraciones y analizan la adsorción y desorción de estos cationes en el gel, llegando a la conclusión de que las uniones de los álcalis con el gel son débiles [77-78]. Por otra parte, Nocún-Wczelick [79] demuestra que la presencia de sodio acelera la formación de un silicato cálcico hidratado pobremente cristalizado, y que la transformación de este producto intermedio en una fase mas cristalina de mayor orden estructural, puede ser interrumpida por la presencia de álcalis de algunas mezclas. Todo parece indicar que la presencia de iones sodio en la fase líquida es responsable de que el grado de condensación de los aniones silicato se reduzca, disminuyendo así el contenido de fracciones altamente polimerizadas.

Con respecto al *efecto del aluminio* en el gel C-S-H en la bibliografía se encuentran múltiples trabajos que tratan de clarificar el papel que juega este elemento tanto en la composición como en la estructura del gel [78-85]. De hecho es bien sabido que los cationes aluminio se pueden incorporar en la estructura de silicatos cálcicos hidratados. El aluminio entra fácilmente a formar parte de la estructura del gel C-S-H, normalmente, ocupando posiciones tetraédricas sustituyendo al silicio, pero los

mecanismos de esta sustitución y el efecto en el comportamiento químico de los geles son todavía motivo de discusión [85] .

Taylor estableció que la sustitución de aluminio por silicio solo se produce en las posiciones puente de los tetraedros de silicio, dentro de la estructura Dreirketten del gel [65]. Kwan y colaboradores, sin embargo, sugirieron que el aluminio puede entrar en la estructura del gel tanto en posiciones tetraédricas como octaédricas [80]. Faucon y colaboradores proporcionaron información detallada acerca de la entrada del aluminio en geles C-S-H tipo tobermorita. El modelo estructural de estos autores implica que el aluminio puede entrar con tres coordinaciones diferentes: con coordinación tetraédrica, sustituyendo al silicio tanto en las posiciones puente como en los pares tetraédricos de la estructura Dreirketten del gel; en coordinación pentaédrica situándose entre las capas que forma la estructura, y en coordinación octaédrica sustituyendo al calcio en la lámina central Ca-O [81-82]. Andersen y colaboradores confirmaron la presencia de Al^{4+} , Al^{5+} y Al^{6+} en geles C-S-H y en pastas de cemento blanco hidratadas tras largos periodos de tiempo [83-84]. Estos autores proponen que la coordinación tetraédrica de este catión es solo posible si sustituye al silicio en las posiciones puente. La coordinación pentaédrica se da entre las capas de la estructura Dreirketten del gel mientras que la coordinación octaédrica ocurre solo cuando el aluminio forma parte de hidroaluminatos o fases de aluminato cálcico asociadas a las partículas de C-S-H; por lo tanto discrepan con Faucon y colaboradores al considerar que no es posible esta última coordinación sustituyendo al calcio en la capa central Ca-O.

Recientes resultados de G.K Sun y colaboradores muestran que la estructura de la tobermorita no se ve modificada por la incorporación de aluminio, y que la entrada de aluminio con coordinación tetraédrica ocurre en los tetraedros puente de las cadenas Dreirketten con uniones Q^2 y Q^3 [85]. Estos autores al igual que Andersen y colaboradores [83-84] opinan que la coordinación pentaédrica y octaédrica vendría asociada con la existencia de hidroaluminatos, aluminatos cálcicos y/o aluminatos sódicos asociados al gel C-S-H en los huecos entre las capas y/o en la superficie de las partículas [85]. Todos estos estudios que investigan el efecto del aluminio en geles C-S-H maduros, se han hecho casi siempre a tiempos prolongados de reacción, normalmente 1 año.

I.2.1.3 Métodos de síntesis

Los métodos empleados para la síntesis de fases C-S-H son múltiples, abarcando desde tratamientos hidrotermales de mezclas de SiO_2 , CaO y H_2O a elevadas temperaturas [86-88] (los mas habituales en la bibliografía), reacción de silicatos cálcicos como el C_3S o el $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a temperatura ambiente en suspensión acuosa [89-91] u otros métodos de síntesis como la doble descomposición de calcio en silicatos alcalinos en fase acuosa [85]. Otros procedimientos posibles de síntesis (mecanoquímica) consisten en la molienda de hidróxido cálcico y gel de sílice (a temperatura ambiente) con diferentes contenidos de agua, en un molino de bolas [92].

Los reactivos empleados, así como el método de síntesis escogido condicionan en gran medida tanto la composición como la estructura del producto final. Entre los reactivos empleados en la síntesis se encuentran, diferentes fuentes de sílice, como la sílice amorfa finamente dispersada, gel de sílice, granos de cuarzo finamente molido, y como fuente de calcio, óxido de calcio procedente de la calcinación del carbonato cálcico (CaCO_3) o hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), reactivos normalmente empleados en la síntesis de geles C-S-H mediante tratamientos hidrotermales o mecano-químicos. En este tipo de síntesis, además de obtener geles C-S-H cuyo rango de composición química Ca/Si varía según los reactivos de partida normalmente se obtiene otro tipo de silicatos cálcicos de naturaleza cristalina, como pueden ser la tobermotita, la xonolita, la afwillita...

Pero también el gel C-S-H se puede obtener por otros métodos como es el procedimiento sol-gel. Este método de síntesis, que ha sido empleado en esta tesis doctoral se describe adelante en más detalle.

I.2.2 CARACTERÍSTICAS DEL GEL N-A-S-H

La búsqueda de un nuevo material de construcción, de características medioambientales menos contaminantes que el tradicional cemento Pórtland y a su vez de un comportamiento más durable ha generado un creciente interés en el estudio de nuevos sistemas cementantes como son por ejemplo los cementos alcalinos. Entre los cementos

activados alcalinamente que hoy día son objeto de estudio, como ya se ha comentados anteriormente, se pueden distinguir dos grandes grupos: sistemas ricos en calcio, sílice y aluminio (representados principalmente por las escorias de horno alto) y sistemas ricos en sílice y alumina, y bajos en calcio, (materiales del tipo del metacaolín, o las cenizas volantes tipo F). En el primer grupo se obtendría como principal producto un gel de silicato cálcico hidratado similar al obtenido en la hidratación normal de un Pórtland (pero con un mayor contenido en aluminio). Sin embargo las características químicas y la estructura del principal producto formado en el segundo grupo de conglomerantes, son completamente diferentes de las conocidas para el gel C-S-H . Dentro de este segundo grupo de materiales se encuentran los productos sintetizados en la presente memoria de tesis doctoral.

I.2.2.1 Estructura del gel

El principal producto de reacción procedente de la activación alcalina de las cenizas volantes o del metacaolín, es un gel, aluminosilicato alcalino amorfo (gel N-A-S-H), que contiene tetraedros de silicio y aluminio distribuidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas que se entrecruzan formando una estructura tridimensional. El entrecruzamiento de las cadenas proporciona unas cavidades adecuadas para acomodar cationes alcalinos y así compensar el déficit de carga que se genera al producirse la sustitución de un silicio (IV) por un aluminio (III). Además, existen grupos hidroxilo terminales en la superficie del gel, aunque su presencia sea insignificante en el contexto de la estructura del material (Ver Fig. I.2 (b)).

Como ya se ha mencionado anteriormente, Glukhovsky [7,93], en la década de los 50, propuso un modelo general para describir los mecanismos que regulan la activación alcalina de los materiales aluminosilícicos. Dicho modelo consta de tres etapas fundamentales:

- ***Etapas de Destrucción-Coagulación:*** Etapa en la que se produce la ruptura de enlaces Me-O (Si-O-Si; Al-O-Al, Si-O-Al) del material de partida.
- ***Etapas de Coagulación-Condensación:*** En la que se acumulan los productos disgregados formándose una estructura de coagulación en la que ocurren los procesos de policondensación.

- **Condensación-Cristalización:** donde la presencia de partículas de la fase sólida inicial al igual que la aparición de micropartículas resultantes de la estructura condensada da lugar a la precipitación del producto final.

Más recientemente los trabajos de A. Fernández-Jiménez y A. Palomo [36,94-95] han actualizado y profundizado los conocimientos en torno a los mecanismos de reacción que controlan el proceso de activación alcalina de los aluminosilicatos. En la Fig. I.12 se presenta el modelo de polimerización propuesto por estos autores.

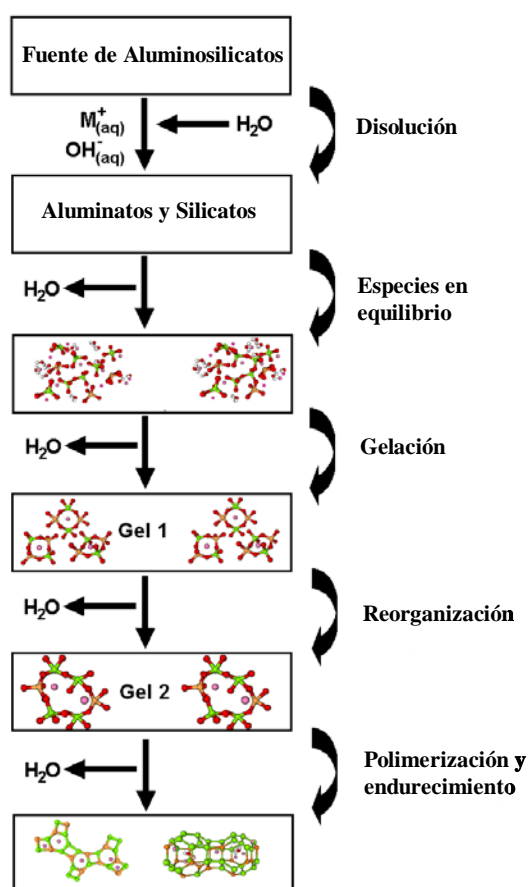


Fig. I.12 Modelo conceptual de polimerización [36]

Aunque en la Fig. I.12 se muestran las diferentes etapas de manera lineal, dichas etapas en realidad están acopladas y ocurren simultáneamente, es decir este es un proceso heterogéneo. Los autores de este modelo [36, 94-95] proponen la formación de dos tipos

de geles a lo largo del proceso de activación alcalina; un *Gel 1*, inicialmente rico en aluminio y un *Gel 2* rico en silicio. Durante las primeras etapas del proceso (entre los primeros minutos de reacción y las primeras 4-5 horas) el contenido en Al^{3+} es mayor ya que este elemento se disuelve más rápidamente que el silicio debido a que los enlaces Al-O son más débiles que los Si-O. A medida que la reacción progresa se disuelven más grupos Si-O aumentando la concentración de silicio en el medio y por lo tanto produciéndose un enriquecimiento en silicio en el gel.

En el año 2007, M. Criado [39] propuso diferentes modelos estructurales de la activación alcalina de cenizas volantes en función de la cantidad de sílice soluble empleada en el proceso de activación. A modo de ejemplo en la Fig. I.13 se muestra la descripción gráfica de la microestructura de uno de los sistemas estudiados (W15), donde emplea un activador alcalino con un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0.17$. En este modelo se puede apreciar de forma gráfica como la estructura vítrea de la ceniza volante se disuelve al ponerse en contacto con la disolución alcalina. Las especies disueltas reaccionan entre sí formando estructuras polimerizadas, precipitando finalmente el gel N-A-S-H cuando se alcanza el grado de saturación. El grado de polimerización de la sílice influye en gran medida en la cinética de reacción de manera que el aumento del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ralentiza la velocidad de reacción de las etapas intermedias del proceso si bien no ejerce influencia en el resultado final. Es decir, el tipo de activador empleado influye en la cinética de formación del gel N-A-S-H y de las posibles zeolitas precipitadas, pero con el tiempo el sistema evoluciona al producto termodinámicamente más estable. En otras palabras la naturaleza del activador afectará en gran medida a los estadios intermedios de la activación alcalina pero no al resultado final. Este comportamiento está de acuerdo con la ley de Ostwald [39,96].

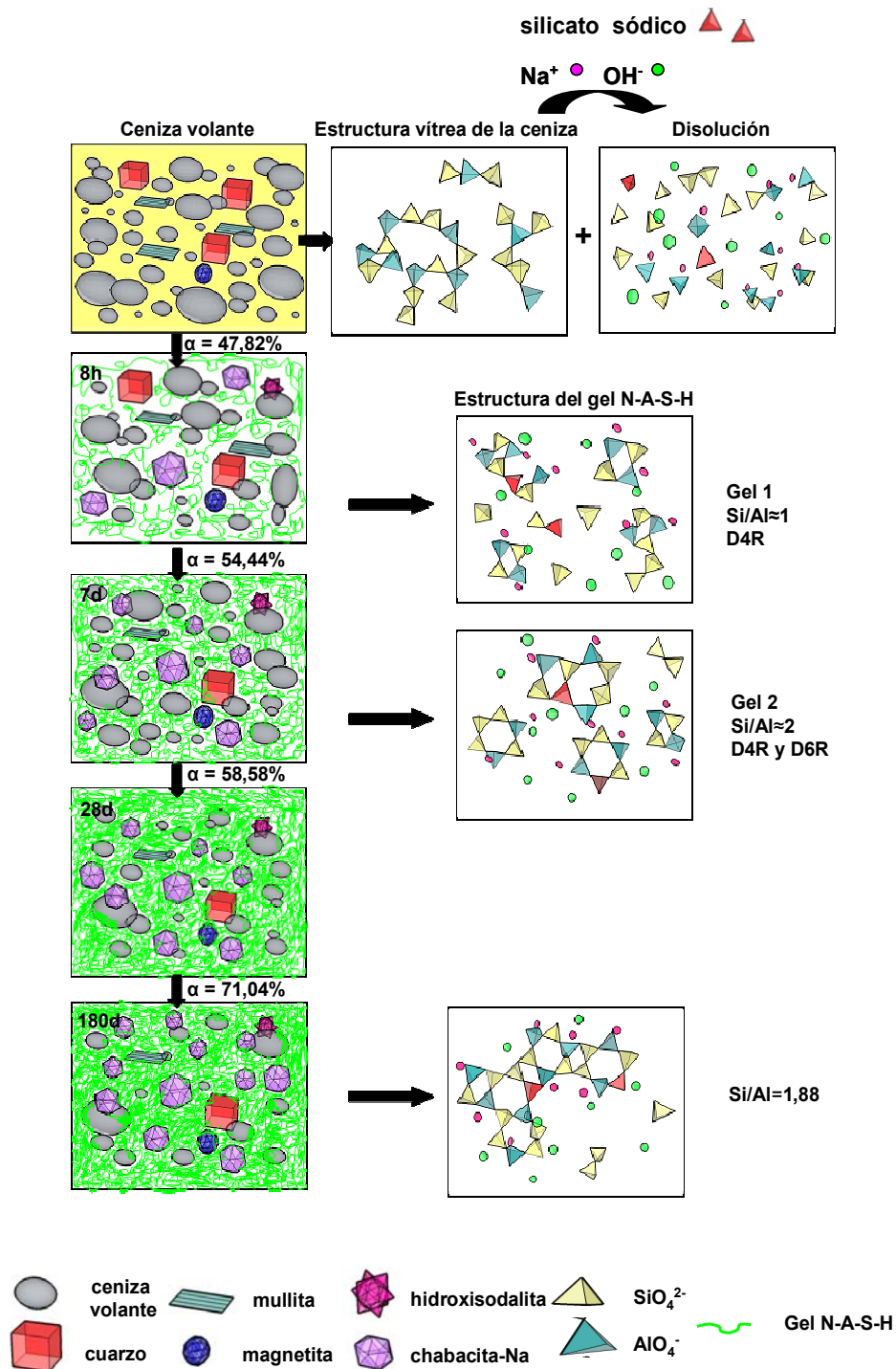


Fig. I.13 Descripción gráfica de la microestructura del sistema W15 (Activación alcalina de cenizas volantes empleado una disolución mezcla de NaOH y Na₂SiO₃) [39]

I.2.2.2 Factores que afectan a las características estructurales y composicionales del gel

A diferencia de lo que ocurre con el gel C-S-H, el efecto que tienen los diferentes elementos internos y externos en la composición y microestructura del gel N-A-S-H es un campo todavía por explorar. La primera mención de los aluminosilicatos alcalinos como gel N-A-S-H data de 2005 [35]; es decir el estudio de este tipo de geles es relativamente reciente en comparación con el gel producido en los sistemas tradicionales de base cemento³ Pórtland. La mayoría de los trabajos que existen en la bibliografía sobre el efecto de los diferentes parámetros en la formación del producto final se refieren a geles N-A-S-H derivados de la activación alcalina de cenizas volantes o del metacaolín. Aunque muchas de las características macroscópicas de los polímeros inorgánicos preparados a partir de diferentes fuentes de aluminosilicato parecen similares, su microestructura y sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y térmicas dependen de hecho, en gran medida de la materia prima utilizada, de las condiciones de curado y de la naturaleza y concentración del activador alcalino.

➤ *Influencia de las materias primas*

Las materias primas mas habitualmente empleadas en la síntesis de este tipo de geles han sido el metacaolín y las cenizas volantes. Ambos materiales presentan una composición química basada en el silicio y el aluminio. El metacaolín presenta en su composición ciertas impurezas minerales, como la moscovita o el óxido de titanio, si bien el efecto de estas en el producto final es despreciable debido a su baja solubilidad. En el caso de las cenizas volantes, estas también presentan óxidos de hierro, cuarzo y mullita, pero de nuevo, debido a su baja solubilidad, la presencia de estas fases apenas afecta a las características del producto final.

Otro rasgo a considerar es la forma y tamaño de partícula de la materia prima original. En la Fig. I.14 se presentan sendas micrografías del metacolín y de la ceniza volante sin activar. En el caso del metacaolín el tamaño de partícula generalmente es inferior a 5 μm . La dispersión de las partículas durante su mezcla puede afectar al comportamiento

³ El cemento Portland fue inventado como tal en 1824 por Joseph Aspdin, no obstante el uso de materiales con propiedades cementantes data del año 30 A.c. Un buen ejemplo de la utilización de cemento en la antigua Roma seria la bóveda del panteón [6]

reológico y al grado de reacción [97,98]. Las partículas de ceniza son generalmente esféricas y están huecas o rellenas de otras cenizas de menor tamaño. La heterogeneidad de las cenizas hace que su selección requiera de especial atención para asegurar la obtención de un producto de calidad constante [32].

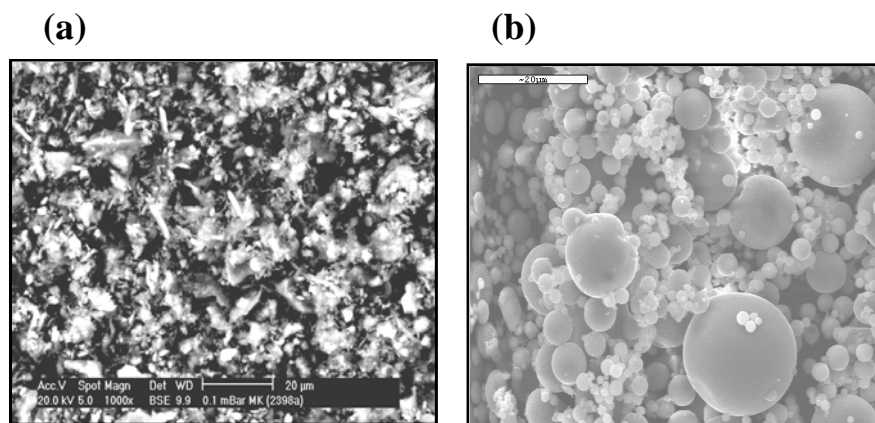


Fig. I.14 Micrografías SEM de (a) Metacaolín (b) Ceniza Volante[99]

➤ *Condiciones de curado (tiempo, temperatura y humedad relativa)*

Tanto el tiempo como la temperatura de curado son factores que afectan en gran medida no solo a las características morfológicas y estructurales del gel N-A-S-H; también afecta a la formación de fases cristalinas (productos secundarios de reacción) de naturaleza zeolítica. Estas fases aumentan en contenido cuando la síntesis de estos materiales se lleva a cabo en condiciones hidrotermales en medios alcalinos [5-7,100-104]. El tipo de zeolita formada dependerá en gran medida de condiciones de reacción tales como la temperatura, la naturaleza de los cationes alcalinos, la relación Si/Al...[35,96,97,99,105-109].

En relación a la influencia de la temperatura, se ha observado que este parámetro afecta de forma muy significativa a la transición estructural de amorfo a cristalino de los polímeros minerales sintetizados.

En los sistemas de cenizas volantes, se pueden obtener diferentes productos de reacción modificando los tiempos de reacción y las temperaturas de curado. Cuando la velocidad

de reacción es lenta (temperatura de curado baja), los productos de reacción incorporan una mayor cantidad de aluminio. Sin embargo, cuando se incrementa el tiempo de reacción, el producto formado presenta mayores contenidos de silicio. Además también se ha demostrado que tanto el tiempo como la temperatura afectan al comportamiento mecánico de los materiales poliméricos. Cuando aumenta la temperatura, el desarrollo mecánico aumenta. Por lo tanto la temperatura de síntesis y el tiempo de curado son críticos en la determinación de la estructura de los productos de reacción [107].

Finalmente la humedad relativa también juega un papel importante en la fabricación de cementos de ceniza volante activada alcalinamente. Si las condiciones de humedad relativa no son adecuadas, se puede favorecer un rápido proceso de carbonatación. En este caso, la carbonatación inicial del sistema implica la reducción de los niveles de pH y por lo tanto, un descenso en la velocidad de la activación de la ceniza y en el desarrollo mecánico-resistente son notablemente más lento [58].

➤ *Influencia del activador alcalino*

Tanto el tipo de la disolución activadora, como su concentración, ejercen un efecto importante en el desarrollo de las reacciones y en las características mineralógicas y microestructurales de los materiales sintetizados [35,109]. Los aniones que se incorporan al medio para activar la ceniza volante normalmente son hidroxilos, silicatos y carbonatos. La presencia de unos u otros contribuirá a una aceleración (por ejemplo en el caso de los OH^-) o una ralentización (en el caso de los carbonatos) de la velocidad de reacción. La presencia de sílice soluble también modifica las características del producto final formado. Esta favorece la formación de microestructuras mas compactas debido a un aumento de la viscosidad de la disolución.

El tipo de catión empleado como contraión también influirá en el desarrollo microestructural del sistema, así como en la relación Si/Al del gel formado. Estudios previos han demostrado que el sodio presenta un mayor grado de disolución que el potasio [110-115].

A pesar de la extensa bibliografía que existe en relación al efecto de diferentes parámetros de síntesis (durante los procesos iniciales de activación y curado) en las características del producto final, no existen muchos trabajos sobre el efecto de la adición de diferentes cationes sobre el gel N-A-S-H una vez formado.

I.2.2.3 Papel del aluminio en los polímeros alcalinos

La determinación de la cantidad de aluminio disponible en el sistema es un factor crítico en la formación de este tipo de aluminosilicatos alcalinos.

La solubilidad de los aluminosilicatos alcalinos es extremadamente baja [112-113]. Cuando se ponen en contacto disoluciones de silicato estable y aluminato, la disolución de aluminosilicato resultante gelifica o precipita para formar zeolitas o prezeolitas [114-115]. En el caso de mezclas de aluminosilicatos alcalinos, es el aluminio el iniciador químico de la reacción. Trabajos de A. Fernández-Jiménez y A. Palomo [36] muestran que el aluminio juega un papel fundamental tanto en la cinética de formación del gel como en su comportamiento mecánico (en la activación alcalina de cenizas volantes). La resistencia mecánica de un polímero mineral aumenta durante la formación de un gel de aluminosilicato rico en aluminio (Gel 1) en la primera etapa de activación alcalina de las partículas de ceniza, pero aumenta mucho mas como resultado del enriquecimiento en silicio en el material (Gel 2, Ver Fig. I.15).

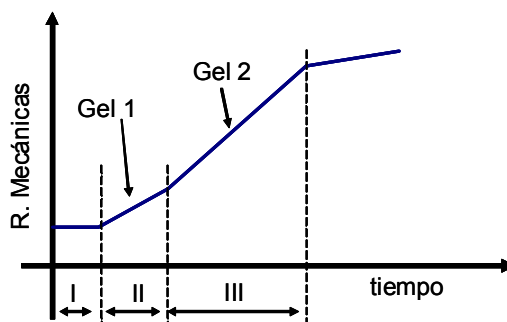


Fig. I. 15 Descripción de la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de reacción en función de la composición química del gel [36]

I.2.2.4 Métodos de síntesis

En la bibliografía se puede encontrar un gran abanico de posibilidades para la precipitación de este tipo de geles a partir de materias primas naturales o subproductos industriales (escorias, metacaolín, cenizas volantes) con diferentes tipos de activadores [4,36,116-119], pero apenas existe un escaso número de publicaciones en los que se pone de manifiesto la posibilidad de sintetizar el gel N-A-S-H a partir de reactivos químicos de laboratorio [120-122]. En la presente tesis doctoral se ha trabajado con un procedimiento que parece resultar muy útil para la síntesis de este tipo de geles; se trata del proceso de sol-gel, que de forma genérica se explica a continuación.

I.2.3 PROCEDIMIENTO SOL-GEL

Según Hench y West [123] el interés en el proceso de sol-gel para sintetizar productos cerámicos inorgánicos y materiales vítreos comenzó a principio de 1800 con los estudios de Ebelman y Graham sobre geles de sílice. En estas primera investigaciones se observó que la hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), en condiciones ácidas producía SiO_2 en forma de “material vitro”. Materiales del tipo de las fibras se pueden producir a partir de este tipo de geles, e incluso puede llegar a formar lentes ópticas.

En el periodo comprendido desde finales de 1880 hasta 1920, este tipo de geles llegó a tener un considerable interés en el campo farmacéutico gracias al fenómeno de los “Anillos de Liesegang” observado en los geles (fenómeno observado en muchos, si no en la mayoría de los sistemas químicos en los que se dan reacciones de precipitación, donde se observa la aparición de patrones naturales en la precipitación) [123-128].

Entre los años 1950-1960, Roy y colaboradores, reconocieron el potencial del método de sol-gel para alcanzar muy altos niveles de homogeneidad química en geles coloidales. Estos autores sintetizaron un gran numero de composiciones cerámicas noveles, basadas en óxidos e implicando elementos como el Al, Si, Ti, Zr, etc., que no podrían haberse sintetizado empleando métodos tradicionales de producción de polvos cerámicos [125-126]. Durante este mismo periodo, Iler, con su trabajo pionero basado

en la química de la sílice, permitió el desarrollo comercial de los polvos de sílice coloidal [127].

El *proceso de sol-gel* se puede definir como un método de síntesis en el cual el sistema pasa por dos estados característicos, sol y gel, como consecuencia de dos reacciones básicas: hidrólisis y condensación. La ruta sol-gel se basa en una mezcla de reactivos líquidos que permite obtener materiales incluso a temperatura ambiente, además permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Su utilidad radica en que en términos generales se necesita menor temperatura de trabajo en comparación con los métodos tradicionales de formación de materiales vítreos por fusión. Otras ventajas que proporciona este método de síntesis son el incremento de la homogeneidad química, la obtención de altas superficies específicas en los geles o polvos producidos y la alta pureza química de los precipitados.

- **Sol:** es una dispersión o suspensión de partículas coloidales discretas (1-100 nm) en una fase líquida, donde las partículas son lo suficientemente pequeñas para mantenerse suspendidas indefinidamente por movimiento Brownianos.
- **Gel:** es esencialmente una dispersión en la cual las interacciones atractivas entre los elementos que componen la fase dispersa son lo suficientemente fuertes como para que la totalidad del sistema se transforme en una estructura rígida formada por un sólido polimérico o coloidal dependiendo de la fase dispersa.

Atendiendo a la naturaleza de las fuerzas que intervienen en la cohesión se distinguen dos tipos de gel:

- **Gel físico:** Deriva directamente de un sol. Las fuerzas que intervienen son de tipo electrostático o fuerzas de Van der Waals. Estos geles presentan mas o menos hinchamiento cuando son sumergidos en un disolvente y son en general tixotrópicos, lo que implica que la transición sol-gel es reversible, una simple agitación mecánica o adición de un disolvente es suficiente para desorganizar los agregados de partículas volviendo al estado sol (*peptización*)
- **Gel químico:** Puede ser interpretado como una macromolécula gigante en equilibrio con un sol que le nutre tanto en solvente como en sólido. En estos

geles, la cohesión se debe a verdaderas uniones químicas, resultando de la polimerización de entidades moleculares o de partículas coloidales. Estos geles no son tixotrópicos y se hinchan poco cuando se introducen en el disolvente. Además la transición sol-gel es irreversible y las uniones, una vez formadas, serán difíciles de romper.

Existen dos vías de síntesis en función del medio donde se realice el proceso:

- A) En *medio alcohólico*, donde los precursores son alcóxidos
- B) En *medio acuoso*, donde los precursores son sales metálicas u óxidos metálicos hidratados (como resultado de la hidrólisis total de alcóxidos) o dispersiones coloidales (de sílice , por ejemplo)

En esta tesis doctoral el proceso de sol-gel usado es el de la vía acuosa.

La primera etapa, en los casos donde los reactivos de partida son sales metálicas (cloruros, sulfatos, nitratos...) o alcóxidos, es la formación del sol; para ello se realiza primero la hidrólisis de los precursores obteniéndose un precipitado gelatinoso y en segundo lugar se produce la *peptización* del precipitado.

La segunda etapa es la desestabilización del sol para formar el gel modificando las interacciones electrostáticas que actúan sobre las partículas. Esto se lleva a cabo por la retirada progresiva del solvente o bien por un aumento de la carga superficial, lo que incrementa el volumen de la capa difusa (por modificación de la fuerza iónica del medio, variación del pH...). En este caso precipitarían geles “físicos”. Por otra parte, cuando se añade un electrolito que provoque una disminución de la carga superficial, se produce una disminución de las fuerzas de repulsión entre partículas y consecuentemente la altura de la barrera energética disminuye, por lo que es fácilmente superada por las partículas para poder enlazarse, formando “geles químicos” como resultado de la polimerización.

Iler, padre de la química de la sílice, establece en su libro “*The chemistry of silica*” [127], el mecanismo de polimerización de la sílice en medio acuoso, mediante el cual los monómeros de Si(OH)_4 del ácido silícico , con una gran tendencia a polimerizar

formando puentes siloxano (Si-O-Si) evolucionan a dímeros, ciclos y partículas, que en función de la alcalinidad o basicidad del medio evolucionan de una manera u otra.

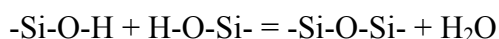
I.2.3.1 Polimerización de la sílice

Iler, elaboró un tratado exhaustivo de los diferentes aspectos de la química de la sílice en sistemas acuosos. En su libro “*The Chemistry of Silica*” realiza un estudio profundo de la sílice tratando aspectos como su solubilidad, mecanismos de polimerización, propiedades coloidales, bioquímica...

El primero que presentó la teoría de polimerización del ácido silícico fue Carman en 1940 [128]. Las etapas de esta polimerización pasan por tres estados conocidos:

- La polimerización de los monómeros para formar partículas
- El crecimiento de partículas
- Las uniones de partículas para formar cadenas ramificadas, luego redes, y finalmente el gel

Los estudios experimentales llevados a cabo hasta ahora confirman estos primeros resultados. Existe un acuerdo general en el cual se establece que la reacción de polimerización ocurre con un incremento del peso molecular de la sílice, implicando la condensación de grupos silanoles:



El término polimerización se emplea en un sentido amplio, la condensación de unidades Si(OH) para dar unidades de mayor tamaño, puede ser tanto por crecimiento de partículas esféricas como por un incremento en el número de partículas constituyentes del agregado. La formación y crecimiento de partículas esféricas es una clase de polimerización que puede tener lugar bajo ciertas condiciones (Ver Fig. I.16). La agregación de partículas a soles viscosos o geles es otra clase de polimerización que puede ocurrir bajo otras condiciones (Ver Fig. I.16). Ambos tipos de polimerización pueden ocurrir a la vez.

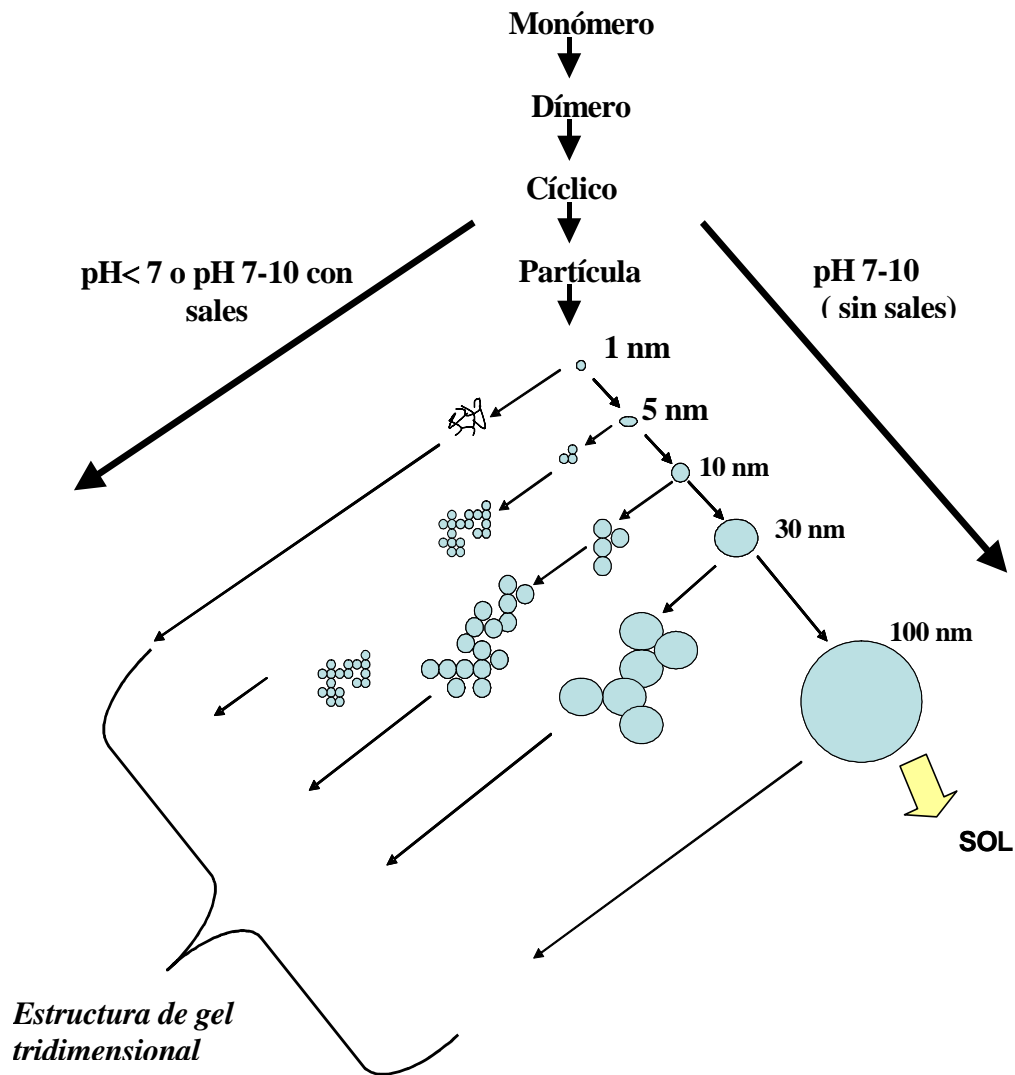


Fig. I.16 Polimerización de la sílice. En medio básico (pH 7-10) las partículas crecen de tamaño y disminuyen en número. En medio ácido o en presencia de un floculante, las partículas sufren agregación y forman redes 3D, formando finalmente el gel [127]

En la Fig. I.16 se presenta un esquema del mecanismo de polimerización de la sílice (Iler) en sistemas acuosos. Los principios en los que se basan los mecanismos de polimerización (polimerización de monómeros hasta la formación de partículas de gran tamaño y geles) son los siguientes:

- ❖ El ácido monosilícico (soluble en agua a temperatura ambiente para concentraciones inferiores de 100 ppm) polimeriza cuando supera concentraciones de 100-200 ppm dando dímeros y especies de peso molecular mayor.
- ❖ La polimerización implica un mecanismo iónico.
- ❖ El ácido silícico tiene elevada tendencia a polimerizarse por lo que existe un pequeño grupo de SiOH sin condensar, la mayoría formando puentes siloxano (Si-O-Si). Una vez formadas las especies poliméricas, los monómeros y dímeros reaccionan preferentemente con estas incrementando su peso molecular. Se produce la condensación de los grupos OH adyacentes, dando lugar a especies esféricas hasta alcanzar el estado más compactado posible, permaneciendo los grupos OH en la superficie.
- ❖ Como las partículas pequeñas son mas solubles que las grandes y como no todas las partículas son del mismo tamaño, las partículas crecen en tamaño y disminuyen en número. La sílice que se disuelve procedente de las partículas más pequeñas se deposita en las partículas más grandes.
- ❖ A pH superior a 6 ó 7 y hasta 10.5 donde la sílice empieza a disolverse como silicato, las partículas están cargadas negativamente y se repelen unas a otras, por lo que las partículas crecen continuamente sin agregación. Sin embargo, si hay sales presentes con una concentración mayor a 0.2-0.3 N, como cuando el silicato sódico es neutralizado con ácido, la carga superficial disminuye produciéndose agregación y gelificación.
- ❖ A bajo valor de pH las partículas de sílice están poco cargadas, por lo que se agregan en cadenas que posteriormente formaran geles. Si la concentración de SiO₂ es mayor de un 1 % esta agregación se da tan pronto como las primeras partículas se forman, mientras que a bajas concentraciones y a valores de pH < 2 los monómeros se convierten en partículas discretas que comienzan a agregarse. A valores de pH 5-6 los monómeros darán lugar rápidamente a

partículas que de manera simultánea producirán un gel, siendo los dos procesos imposibles de separar.

Por las múltiples ventajas que este método presenta así como por ser el que mas se adecuaba a las necesidades experimentales, tanto para la síntesis de los geles C-S-H como los N-A-S-H, el procedimiento sol-gel fue el método escogido para la preparación de los dos tipos de geles sintéticos objeto de estudio de esta tesis doctoral.

I. 3 BIBLIOGRAFÍA

1. Lea y Desch, “Química del cemento y el hormigón”, Ed. Edward Arnold, Londres, U.K (1960)
2. A. M. Neville “Properties of Concrete”, Ed. Longman, Essex, U.K (1995)
3. Caijun Shi, P. V. Krivenko, D. Roy, “Alkali-activated cements and concretes” Ed. Taylor & Francis, London, U.K (2006)
4. D. M Roy, M. R. Silsbee, “Alkali-activated cementitious materials: an overview”, Materials Research Society Symposium, 245 (1992) 153-164.
5. Caijun Shi, A. Fernández Jiménez, P. V. Krivenko, D. Roy , A. Palomo, “Alkali activated cements and concretes: past development and future opportunities” Cem. Con. Res. (enviado) 2008
6. J. Davidovits, “Geopolymer. Chemistry and Applications”, Ed. Institut Gèopolymère , Saint-Quentin, France (2008)
7. V.D Glukhovsky, “Soil Silicate Articles and Structures (Gruntosilikatnye vyroby i konstruktsii)”, Ed. Budivelnyk Publisher, Kiev, Ukrainian (1967)
8. A. O. Purdon, “The activation of alkalis on blast-furnace slag”, Journal of the Society of Chemical Industry, 59 (1940) 191-202
9. J. Davidovits , Synthetic Mineral Polymer Compound of the Silicoaluminates Family and Preparation Process, US Patent 4472199, (1984)
10. J. Davidovits, “Geopolymeric reaction in archaeological cements and in modern blended cements”. GÉOPHOLYMÈRE '88 – International Conference, Saint-Quentin, France, 1 (1998) 93-105
11. J. Davidovits, “Properties of Geopolymer Cements”, Proceedings of 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, 1, VIPOL Stock Company, Kiev, Ukraine, (1994) 131-149
12. B. Forss, “F-Cement, A New Low-Porosity Slag Cement”, Silicates Industriels, 3, (1983) 79-82
13. B. Forss, “Experiences from the use of F-cement – a binder based on alkali-activated blastfurnace slag”, Ed. G.M. Idorn, Steen Rostam, (Alkalis in Concrete, Danish Concrete Association, Copenhagen, Denmark) (1983)

14. V.D Gluhovsky, "High strength slag-alkaline cement" Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cements, Vol.III, , Paris, France (1980) 164-168
15. Caijun Shi, , Li Yinyu, Tang Xiuren, "Preliminary Investigation on the Activation Mechanism of Phosphorus Slag", Journal of Southeast University, (19), 1, (1989) (in Chinese) 141-145
16. Caijun Shi, Li Yinyu, Tang Xiuren, "Studies on the Activation of Phosphorus Slag" , Proceedings of 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP-114 (Supplementary Papers), Trondheim, Norway, (1989) 657-666
17. D. M. Roy, M. R Silsbee, "Novel cements and cement products for applications in the 21st century." Malhotra Symposium on Concrete Technology, Past, Present and Future, SP-144, U.S.A (1994) 349-382.
18. J. Malolepszy, "Activation of Synthetic Melitite Slags by Alkalies", Proceedings of 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Brazil 4 (1986) 104-107
19. L Dai, J. Cheng, "An Investigation on BFS-fly Ash-Alkali System, Bulletin of Chinese Silicate Society" 16 (1988) 25-32
20. J. Bijen, H. Waltje, "Alkali Activated Slag-Fly Ash Cements", Proceedings of the 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag & Natural Pozzolans in Concrete, SP-114, Tondheim, Norway (1989)
21. C. Lu, "The preliminary research of the fly ash-slag-alkali concrete", Proceedings of 2nd Beijing International Symposium on Cements and Concrete, 2, Beijing, China (1989) 232-239
22. Caijun Shi, R. L. Day, "Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements" Cem. Concr. Res., 26 (1996) 439-447
23. Caijun Shi, R.L. Day, "Selectivity of Alkaline Activators for the Activation of Slags", Cement Concrete and Aggregate, (18) 1 (1996), 8-14
24. Caijun Shi, "Strength, Pore Structure and Permeability of High Performance Alkali-Activated Slag Mortars", Cem. Conc. Res.,26 (1996) 1789-1800.
25. Q. Bin, "Investigation of Alkali-Steel and BFS Slag Cements (in Chinese)", M. Sc. Thesis, Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing, P. R. China (1988)

26. X. Tang, Caijun Shi, “An investigation on phosphorus slag binders: Part I - phosphorus slag binders”, *Silicate Construction Products*, 1, (1988) 28-32
27. X. Tang, Y. Li, Y. Wang, Caijun Shi, “A New Portland-Granulated Phosphorus Slag Cement”, Presented at the 3rd Chinese National Conference on Cements, Beijing, China (1986) .
28. H .Xu, J.S.J Van Deventer “Geopolymerisation of multiple minerals”, *Minerals Engineering*,15 (2002) 1131-1139
29. S. L. Sarkar, S. Harsh, S. N. Gosh, “Progress in Cement and Concrete, Mineral Admixture in Cement and Concrete”, Ed. ABI Book, 82-3 Nehru Place, New Delhi, India, (1993)
30. A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, G. Kovalchuk, L. M Ordonez, M. C. Naranjo, “OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration”, *J. Materials Science* 42 (2007) 2958-2966
31. A Fernández-Jiménez., A. Palomo, T. Vazquez., R. Vallepu, T. Terai, K. Ikeda, “Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate. Part I. Strength and microstructural development”, *J. Am. Ceramic Society* 31 (2008)1231-1236
32. A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, “Characterization of fly ashes. Potencial reactivity as alkaline cements”, *Fuel* 82 (2003) 2259-2265
33. P.J. Schilling, L.G. Butler, A. Roy, H.C. Eaton, “²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR of NaOH Activated Blast-Furnace Slag”. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2363-2368,
34. A Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, “Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator”, *J. Am. Ceramic Soc.* 86 (8) (2003)1389-1394
35. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator”, *Cem. Con. Res.*, 35, (2005) 1984-1992.
36. A. Fernandez-Jimenez , A. Palomo , I. Sobrados , J. Sanz , “The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes”, *Microp. Mesop. Mater.*91 (2006) 111-119
37. P. Duxon, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C Lukey , A. Palomo , J.S.J Van Deventer, “ Geopolymer technology: the current state of the art”, *J. Mat. Sci.* 42 (9) (2007) 2917-2933

38. P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C., Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292 (2007) 8-20
39. M. Criado, "Nuevos materiales Cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na_2SO_4 ", Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, Madrid , España (2007)
40. S. Alonso, A. Palomo "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio" *Materials Letters*, 47 (2001) 55-62
41. C. K. Yip, G. C. Lukey, J.S.J. van Deventer, "The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation", *Cem. Concr. Res.*35, (2005) 1688-1699
42. Caijun Shi, X Wu, M. Tang, "Research on Alkali-activated Cementitious Systems in China", *Adv. Cem. Res.*, 5, 17 (1993) 1-7
43. M. Palacios, F. Puertas, "Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars" *Cem. Con. Res.*, 35, (2005) 1358-1367
44. Caijun Shi, R. L. Day, "Acceleration of Strength Gain of Lime-Natural Pozzolan Cements by Thermal Activation", *Cem. Con. Res.*, 23(1993) 824-832
45. V. Zivica, "Alkali-Silicate Admixture for Cement Composites Incorporating Pozzolan or Blast Furnace Slag", *Cem. Conc. Res.* 23 (1993)1215-1222
46. W. Jiang, M.R Silsbee, D.M Roy, "Similarities and differences on microstructure and macro properties between Portland and blended cement", *Cem. Con. Res.* 27 (1997) 1501-1511
47. P.V. Krivenko, "Alkaline cements: terminology, classification, aspects of durability", *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cements*, Goeteborg, Sweden (1997)
48. T. Bakharev, "Resistance of geopolymer materials to acid attack", *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 658-670

49. A Fernandez-Jimenez, I. Garcia-Lodeiro, A Palomo, “Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials” “, J. Mater. Sci. 42 (9) 2007, 3055-3065
50. A. Katz, “Microscopic Study of Alkali-Activated Fly Ash”, Cem. Conc. Res., 28 (1998) 197-208
51. T. Silverstrim, H. Rostami, “Fly Ash Cementitious Material and Method of Making a Product”, US Patent 5,601,643. (1997)
52. A Palomo, M.W Grutzeck. M.T. Blanco, “Alkali-activated Fly Ashes – A Cement for the Future”, Cem. Con. Res. 29 (1999)1323-1329.
53. G.N. Popel “Synthesis of a mineral-like stone on alkaline aluminosilicate binders to produce the materials with the increased corrosion resistance”, Proceedings of the 2nd Int. Conference on Alkaline cements and Concretes, Kiev, Ukraine (1999) 208- 219
54. P.V Krivenko, “ Fly-ash- alkaline cements and concretes”, Proceedings of the Fourth CANMET-ACI Int. Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete (Supplementary Volume), Istanbul, Turkey (1992) 721- 734
55. D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J Sumajouw, B.V Rangan, “On the development of fly ash-based geopolymer concrete, ACI Materials Journal 101 (6) (2004) 467-472
56. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz. “Alkali activated of fly ashes. A NMR study of the reaction products”. J. Am. Ceramic. Soc. 87 (2004) 1141-1145,
57. Hua Xu, John L. Provis, Jannie S. J. van Deventer, Pavel V. Krivenko, “Characterization of Aged Slag Concretes”, ACI Mat. Jor. 105 (2008), 131-139
58. J.T. Gourly, G.B Johnson, “Developments in geopolymer precast concrete” Geopolymer, San Quintin, France (2005)
59. A Fernández-Jiménez, A. Palomo, C. López-Hombrados, “Some engineering properties of alkali activated fly ash concrete”, ACI Materials Journal 103 (2) (2006) 106-112
60. M. Sofi, J.S.J van Deventer., P.A. Mendis, G.C. Lukey, “Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs)”, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 251-257

61. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López-Hombrados, J.L. Lleyda, "Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete", International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. Ed. V.M. Malhotra, U.S.A (2004)
62. A. Atkinson, J. A. Hearne, C. F. Knightd, "Aqueous Chemistry and Thermodynamic Modelling of CaO-SiO₂-H₂O Gels", J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1989) 2371-2379
63. J. Aguilera, M. T Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez, "Modelización termodinámica del sistema CaO-SiO₂-CaCO₃-H₂O a 25° C, en sistema cerrado y abierto", Mater. Construcc. 53 (2003) 35-43
64. H.F.W. Taylor, "Cement chemistry". Ed. Academic Press London, U.K (1990)
65. H.F.W. Taylor, "Tobermorite, jennite, and cement gel", Zeitschrift für Kristallographie 202 (1992) 41-50
66. I. G. Richardson, A. R. Brough, R. Brydson, G. W. Groves, C. M. Dobson "Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS", J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2285-2288
67. M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in presence of sodium aluminate by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy", Cem. Concr. Res., 34 (2004) 857- 868
68. E. P. Flint, F. McMurdie, L.S. Wells, "Formation of hydrated calcium silicates at elevated temperatures and pressures", J. of Research of the National Bureau of Standards", 21 (1938) 617 -638
69. F. P Glasser, S. Y. Hong, "Thermal treatment of C-S-H gel at 1 bar H₂O pressure up to 200 °C", Cem. Con. Res. 33 (2003) 271-279
70. D.E. Macphee, E.E Lachowski, F.P Glasser, "Polymerization effects in CSH: implications for Portland cement hydration", Adv. Cem. Res. 1 (1988) 131-137
71. X. Cong, R. J. Kirkpatrick, "Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H gel", Cem. Con. Res., 25 (1995) 1237-1245

72. H. Matsuyama, J.F. Young, "Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution", *Adv. Cem. Res.* 12 (2000) 29-33
73. S. Goto, K. Akazawa, M. Daimon, "Solubility of silica-alumina gels in different pH solutions-Discussion on the hydration of slags and fly ashes in cement", *Cem. Con. Res.* 22 (1992) 216-1223
74. W. Nocu-Wczelik, "Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions", *Cem. Con. Res.* 27 (1997) 83-92
75. E.B. Nelson, "Effects of Na₂O on calcium silicate hydrates at elevated temperatures", *Cem. Concr. Res.* (7) (1977) 687-694
76. E.A Blakeman, J.A Gard, C.G Ramsay, H.F.W Taylor," Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water, *J Appl. Chem. Biotechnol* (24) (1974) 239-245
77. Sung-Yoon Hong and F.P Glasser, "Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase", *Cem. Concr. Res.* (29) (1999) 1893-1903
78. Sung-Yoon Hong, F.P Glasser, "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina", *Cem. Concr. Res.* (32) (2002) 101-1111
79. W. Nocún-Wczelick, "Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicates hydrates", *Cem. Concr. Res.* (29) (1999) 1759-1767
80. S. Kwan, J. LaRosa-Thompson, M. W. Grutzeck, "Structures and Phase Relations of Aluminium-Substituted calcium Silicate Hydrate", *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 967-971
81. P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C Petit, "Triple-Quantum Two-Dimensional ²⁷Al magic Angle Nuclear Magnetic Resonance Study of the Aluminium Incorporation in Calcium Silicate hydrates", *J. Am. Chem. Soc.* 120 (46) (1998) 12075-12082
82. P. Faucon, A. Delagrave, J.C Petit, C. Richet, J.M Marchand, H. Zanni, "Aluminium Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio", *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 7796-7802
83. M. D. Andersen, H.J Jakobsen, J. Skibsted, "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland cements: a high-

- field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation”, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2280-2287
84. M.D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, “A new aluminium-hydrate phase in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy”, *Cem. Concr. Res.* 36 (2005) 3-17
 85. G.K. Sun, J. F. Young, R.J. Kirkpatrick, “The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples”, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 18-29
 86. S. Komarneni, E. Breval, D. M. Roy, R. Roy, “Synthesis and characterization of a 12.6 Å calcium silicate hydrate” *Cem. Concr. Res.* 16 (1986) 580-586
 87. R. Siauciunas, K. Baltakys, “Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO_2 or quartz” *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2029-2036
 88. M. Georgescu, J. Tipan, A. Badanoiu, D. Crisan, I. Dragan, “Highly reactive dicalcium silicate synthesised by hydrothermal processing” *Cem. Concr. Composites*, 22 (2000) 315-319
 89. I. G. Richardson, “The nature of the hydration products in hardened cement pastes”, *Cem. Concr. Composites* 22 (2000) 97-113
 90. A. M. Sharara, H. El-Didamony, E. Ebied, Abd El-Aleem, “Hydration characteristics of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in the presence of some pozzolanic materials” *Cem. Concr. Resear.*, 24, (1994) 966-974
 91. J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. W. Taylor, H. M. Jennings, “Solubility and structure of calcium silicate hydrate” *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1499-1519
 92. F. Saito, G. Mi, M. Hanada, “Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding”, *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 37-43
 93. V. D. Glukhovshy “Soil silicates”, Gosstroy publish, Kiev, Ukraine, (1959)
 94. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. M. Alonso “Alkali Activation of fly ashes: Mechanisms of reaction”, 2nd Inter. Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno, Czech Republic, (2005).
 95. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, M. Criado, M. M. Alonso “The alkali activation of fly ashes: from macro to nanoscale”, 2nd international Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain (2005)

96. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, “Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survery”, *Microp. Mesop.Mat.*109 (2007) 525-534
97. G. C. Duxson, F. Lukey, J. S Separovic, J. van Deventer “Effect of alkali cations on aluminium incorporation in geopolymeric gels”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 832-839.
98. H. Rahier, J. F. Denayer, B. van Mele “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part IV: Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses”, *J. Mat. Sci.*, 38, (2003), 3131-3136.
99. M. Vicent, M. Monzó, A. Barba, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Polímeros inorgánicos alcalinos. Influencia de las condiciones de síntesis”, IX Congreso Nacional de Materiales, Vigo, España, Vol. II (2006) 905-908
100. M. Rowles, B. O'Connor “Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite”, *J. Mater. Chem.*, 13, (2003) 1161-1165
101. A. Palomo, F.P. Glasser, “Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin”, *Br. Ceram. Trans. J.*, 91, (1992) 107-112.
102. J. G. J. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer “The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers”, *Cem. Concr. Res.*, 29, (1999) 1189-1200
103. R. M. Barrer, D. E. Mainwaring “Chemistry of soil minerals. Part XI. Hydrothermal transformations of metakaolinite in potassium hydroxide”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1972) 1254-1259
104. R. M. Barrer and D. E. Mainwaring “Chemistry of soil minerals. Part XIII. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1972) 2534–2546.
105. R. M. Barrer “Hydrothermal chemistry of zeolites”, Ed. Academic, London, U.K (1982)
106. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson “Atlas of zeolite framework types”, 5th revised edition, Ed. Elsevier, Amsterdam, Holland (2001).
107. M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, “Alkali activated of fly ashes. Part I: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products” *Fuel*, 84 (2005) 2048-2054

108. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk “Some key factors affecting the alkali activation of fly ash”, 2nd Inter. Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno, Czech Republic, (2005)
109. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado “Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators”, *Mater. Construct.* 56, (2006) 51-65.
110. H. Xu, J. S. J. van Deventer “The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 216, (2003) 27-44.
111. J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer “Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3932-3941.
112. T. Ejaz, A. G. Jones, P. Graham “Solubility of Zeolite A and its amorphous precursor under synthesis conditions”, *J. Chem. Eng. Data*, 44, (1999) 574- 576.
113. H. A. Gasteiger, W. J. Frederick, R. C. Streisel “Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1183-1190.
114. L. S. D. Glasser, G. Harvey “The gelation behaviour of aluminosilicate solutions containing Na^+ , K^+ , Cs^+ , and $\text{Me}^{4\text{N}+}$ ”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 1250-1252.
115. A. Patra, D. Ganguli “Role of dopant cations in the gelation behaviour of silicasols”, *Bull. Mater. Sci.*, 17 (1994) 999-1004.
116. T. Bakharev, “Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing”, *Cem. Con. Res.* 35 (2005) 1224-1232
117. J. W. Phair, J.D. Smith, J.S.J. Van Deventer, “Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial “Geopolymers”, *Material Letters* 57 (2003) 4356-4367
118. F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso, T. Vázquez “Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products” *Cem. Con. Res.*, 30, (2000) 1625-1632
119. A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M. W. Grutzeck, “Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin” *Cem. Con. Res.*, 29, (1999) 997-1004

120. A. Fernández-Jiménez, R. Vallepu, Tohru Terai, A. Palomo, K. Ikeda, "Synthesis and thermal behaviour of different aluminosilicates", *J. Non-Cryst. Sol.* 352 (2006) 2061-2066
121. K. Ikeda, "Preparation of fly ash monoliths consolidated with a sodium silicate binder at ambient temperature" *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 657-663
122. V.F.F Barbosa, K.J.D Mackenzi, "Synthesis and Thermal behaviour of potassium silicate geopolymers" *Mat. Lett.* 57 (2003) 1477-1482
123. L. L. Hench, J.K. West, "The sol-Gel Process", *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72
124. H.K Heinisch, "Crystal Growth in Gels", Pennsylvania State University Press, State College (1970)
125. R. Roy, "Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies" *J. Am. Cer. Soc.* (39) (1956) 145-146
126. G. J. MacCarthy, R.J. Roy, J.M. McKay, "Preliminary Study of Low-Temperature "Glass" Fabrication from Nanocrystalline Silicas" *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 637-642
127. R.K Iler, "The Chemistry of Silica", Ed. Wiley New York, USA (1955)
128. P.C Carman, "Constitution of colloidal silica", *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 964-972

II. OBJETIVOS

II.1 HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVO GENERAL

Como consecuencia, fundamentalmente, de la necesidad de contribuir a reducir la emisión de gases a la atmósfera pero también como consecuencia de la necesidad de avanzar en el progreso tecnológico y así solventar los diferentes problemas de durabilidad que presenta el cemento Pórtland, se plantea el desarrollo de materiales cementantes alternativos, cuya fabricación no suponga un consumo energético tan alto y al mismo tiempo implique un avance importante en términos de incrementar y mejorar de las prestaciones técnicas.

En este contexto, los buenos resultados obtenidos hasta ahora con los cementos alcalinos han llevado a plantear el objetivo de la presente tesis doctoral: **el estudio de la compatibilidad de los geles C-S-H y N-A-S-H tanto en mezclas cementantes reales (mezclas de cemento con elevados contenidos en ceniza volante activadas alcalinamente) como en polvos sintéticos (geles C-S-H y N-A-S-H), precipitados a partir de reactivos de laboratorio mediante el procedimiento sol-gel.**

La memoria aquí descrita se basa en una primera investigación orientada a incrementar el conocimiento en torno al desarrollo de nuevos cementos híbridos basados en mezclas de ceniza volante y cemento Pórtland (con muy elevados contenidos del primer componente) y con capacidad de ser activados alcalinamente a temperatura ambiente.

Sin embargo, puesto que el principal producto de reacción procedente de los sistemas tradicionales de cemento Pórtland (*gel C-S-H*) y el procedente de la activación alcalina de cenizas volantes (*gel N-A-S-H*), presentan composición y estructuras muy diferentes entre sí, se plantea una segunda parte de esta tesis doctoral que trata de la síntesis y caracterización de ambos geles, C-S-H y N-A-S-H. Para determinar la compatibilidad de ambos geles se emplea una aproximación consistente en investigar la influencia de la composición acuosa en geles sintéticos, es decir, el efecto de los álcalis, el aluminio y la sílice soluble en geles C-S-H y el efecto del calcio en geles N-A-S-H.

II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcanzar el objetivo general propuesto en la presente investigación se establecieron los siguientes objetivos específicos:

A. En relación a la activación alcalina de cementos híbridos

- I.** Elaborar mezclas de Cemento Pórtland y Ceniza Volante (en proporción 30/70 en peso, que modifica ampliamente los contenidos previstos en las normas actuales) y someterlas a una activación alcalina a temperatura ambiente.
- II.** Determinar la evolución mecánico-resistente de los cementos híbridos activados alcalinamente, en función del tiempo de reacción y comparar esta evolución con las respectivas pastas hidratadas con agua.
- III.** Investigar las características químicas, morfológicas y estructurales de los productos de reacción obtenidos en la normal hidratación de estos cementos híbridos (a temperatura ambiente) y por supuesto en la hidratación en condiciones de muy elevada alcalinidad.

B. En relación al estudio de compatibilidad de geles sintéticos C-S-H y N-A-S-H

- I.** Preparar geles sintéticos C-S-H y N-A-S-H con características similares a los obtenidos respectivamente en la hidratación normal del cemento Pórtland y en la activación alcalina de cenizas volantes
- II.** Estudiar de forma sistemática los parámetros de síntesis que afectan en las características de los geles C-S-H y N-A-S-H (pH, relaciones Ca/Si y Si/Al, efecto del grado de polimerización del silicato sódico...)
- III.** Caracterizar los productos de reacción en la co-precipitación de ambos geles a partir de reactivos de laboratorio
- IV.** Determinar la respuesta de los geles sintéticos al efecto de diversos factores externos (estudios de estabilidad): temperatura y ataques químicos selectivos
- V.** Estudiar la compatibilidad de geles C-S-H y N-A-S-H mediante la investigación de los siguientes casos:
 - a. Adición de álcalis a geles C-S-H “frescos”
 - b. Adición simultanea de álcalis y aluminio a geles C-S-H “frescos”

- c. Adición simultanea de álcalis, aluminio y sílice soluble a geles C-S-H “frescos”
- d. Adición de calcio a geles N-A-S-H “frescos”

***III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN
EMPLEADAS Y METODOLOGÍAS DE
ANÁLISIS***

III. 1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

III.1.1 BLAINE

La determinación de la superficie específica del cemento y la ceniza volante se realizó a través del permeabilímetro Blaine (Ver Fig. III.1). El método se basa en la norma UNE 80-106-86: “*Métodos de ensayo de cementos: ensayos físicos. Determinación de la finura con el permeabilímetro Blaine.*” [1].



Fig. III.1. Permeabilímetro Blaine

III.1.2 GRANULOMETRÍA DE DIFRACCIÓN POR RAYOS LÁSER

La Granulometría de difracción por Rayos Láser se utiliza habitualmente para determinar la distribución de tamaño de partícula de un material. El equipo empleado en esta investigación fue un analizador granulométrico COULTER LS 130 (Ver Fig. III.2), con un rango de medida entre 0.1 y 900.0 μm . La muestra pulverulenta se sitúa en una suspensión de agua (para el caso de la ceniza volante) o de alcohol isopropílico (en el caso del cemento Pórtland) para eliminar las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas entre las partículas.



Fig. III. 2 Analizador granulométrico

III. 2 DETERMINACIÓN DE LAS RESISTENCIAS MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de las muestras de los sistemas hidratados con agua y activados alcalinamente, se determinaron por rotura de probetas prismáticas a compresión en una prensa Ibertest (Autotest –200/10-SW) (Ver Fig. .III.3) de acuerdo a la norma EN 196-1.



Fig. III. 3 Prensa empleada para la rotura de las probetas prismáticas

III.3 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MICROESTRUCTURAL

III.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (EDX).

Las características morfológicas de las muestras se estudiaron por microscopía electrónica de barrido, en un equipo JEOL 5400 acoplado a un analizador de energías dispersivas OXFORD-LINK SISTEMA ISIS (Ver Fig. III.4). Las muestras sólidas se colocan en un porta de microscopia electrónica, se secan a vacío y se metalizan con carbón.



Fig. III.4 Microscopio electrónico de barrido

III.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (EDX).

Mediante esta técnica se estudió la textura de los geles sintetizados. El equipo empleado fue un microscopio A JEOL 200EX (Ver. Fig. III.5), equipado al igual que en el caso anterior con una unidad de microanálisis EDX (LINK AN10/855). Las muestras, en polvo, se dispersan en una disolución de etanol; una gota de la muestra se deposita sobre el porta (una rejilla de cobre).



Fig. III.5 Microscopio electrónico de transmisión

III.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X proporciona un método adecuado y práctico para la identificación cualitativa de fases cristalinas.

El análisis se basa en el hecho de que cada sustancia genera un único difractograma dependiendo de su estructura y composición. El análisis cuantitativo permite además estimar la proporción de fases presentes en la muestra ya que la intensidad de pico como la integral del área son directamente proporcionales a la cantidad de sustancia que representa (Ley de Bragg) [2].

El difractómetro utilizado fue un BRUKER D8 Advance (Ver Fig. III.6), que consta de un generador de alta tensión de 4kW, tubo de rayos X con ánodo de Cu, y que trabaja normalmente a 40 KV y 50 mA, con una rendija automática de divergencia, un monocromador de grafito, y un cambiador automático de muestras. Las pastillas, para registrarse, necesitan previamente de un proceso de molienda hasta que el tamaño de

partícula alcance un valor inferior a $88\ \mu\text{m}$, para asegurarnos que la superficie sobre la que incide el haz de Rayos X, esté perfectamente plana. El registro se realizó en la mayoría de los casos en el intervalo de 2θ comprendido entre 5° y 60° .



Fig. III.6 Difractómetro de Rayos X

III.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Puesto que para la caracterización de sólidos amorfos, la difracción de rayos X resulta insuficiente como técnica de caracterización estructural, se complementó el estudio de los materiales con técnicas espectroscópicas.

La espectroscopía de infrarrojo proporciona información sobre las vibraciones de los enlaces químicos del material. El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo ($4.300\ \text{cm}^{-1}$ - $10\ \text{cm}^{-1}$), que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie [3].

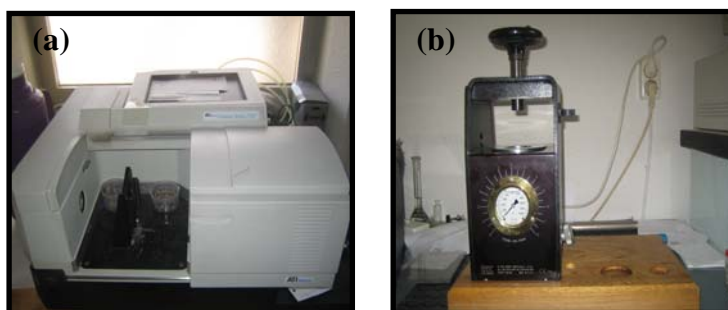


Fig. III.7 (a) Espectrómetro de radiación Infrarroja (b) Prensa para preparar el comprimido de KBr

El espectrómetro empleado fue un ATI MATTSON GENESIS (Ver Fig. III.7 (a)). Las muestras sólidas se prepararon por el método del comprimido de KBr (Ver Prensa, Fig. III.7 (b)). En la preparación de las pastillas se utilizó aproximadamente 1.0 mg. de muestra problema y 300 mg. de KBr. El rango de frecuencias cubierto fue desde entre 4000 a 400 cm^{-1} ; se adquirió con 64 barridos y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

III.3.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ALTA RESOLUCIÓN (NMR-MAS)

Otra técnica espectroscópica de gran utilidad para estudiar la estructura en materiales amorfos o de escaso orden estructural es la espectroscopia de NMR que permite determinar el entorno local de un átomo mediante la absorción característica de energía por núcleos que giran dentro de un potente campo magnético, después de irradiarlos con otro campo secundario mas débil y perpendicular al primero [2] .

En sólidos, la interacción dipolar entre los momentos magnéticos de los núcleos vecinos, las interacciones paramagnéticas, el desplazamiento químico y las interacciones cuadrupolares varían con la orientación del cristal, por lo que en muestras policristalinas esta variación provoca un ensanchamiento considerable de las líneas de absorción que reduce drásticamente la resolución experimental. No obstante con la introducción de las técnicas experimentales (MAS= Magic Angle Spin) para promediar las interacciones bipolares entre espines nucleares en los sólidos y reducir la anisotropía del tensor de desplazamiento químico, junto con la utilización de campos magnéticos elevados, ha sido posible estudiar los desplazamientos químicos de diversos núcleos en diferentes estructuras de sólidos [2].

Los diferentes núcleos analizados a través de esta técnica fueron ^{29}Si , ^{27}Al y ^{23}Na . El equipo empleado fue un BRUKER, modelo AVANCE-400 (Ver Fig. III.8). Las condiciones de registro para los diferentes núcleos estudiados fueron:

^{23}Na : Frecuencia de resonancia: 105.8 MHz, velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra entre 400 y 600, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal de NaCl en agua.

^{27}Al : Frecuencia de resonancia: 104.3 MHz, velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra 200, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

^{29}Si : Frecuencia de resonancia: 79.5 MHz, velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra 800, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del tetrametilsilano (TMS).



Fig. III.8 Espectrómetro de resonancia magnética nuclear

III.4 ATAQUES QUÍMICOS SELECTIVOS

III.4.1 ATAQUE DE TAKASHIMA. MÉTODO DE SEPARACIÓN QUÍMICA CON METANOL Y ÁCIDO SALICÍLICO

El método de separación química de Takashima se diseñó inicialmente para separar las fases aluminoferríticas del clinker del cemento Pórtland de las fases silícicas, disolviendo estas últimas y dejando como residuo las aluminoferríticas. En la Tabla III.1 se presentan las sustancias relacionadas con la química del cemento que se disuelven, así como las que permanecen insolubles en dicha disolución [4,5].

Tabla III.1 Sustancias solubles en metanol / ácido Salicílico

<i>Sustancias que se disuelven</i>	<i>Sustancias insolubles</i>
Silicato Tricálcico (C₃S)	Aluminato tricálcico (C₃A)
Silicato bicálcico (C₂S)	Fase ferrítica (C₄AF)
Hidróxido cálcico (CH)	Aluminato tricálcico hidratado
Etringita (e)	Yeso hemihidrato (G)
Monosulfoaluminato tetracálcico	Anhidrita
Aluminato tetracálcico	Carbonato cálcico (C)
Gel C-S-H (C-S-H)	Cuarzo (q)

El método consiste en mezclar 1 gramo de la muestra problema con una disolución de ácido salicílico (C₇H₆O₃) (6g) en metanol (40 ml). Tras una hora de agitación, la mezcla se filtra a través de un embudo de placa porosa (porosidad 4). El porcentaje de residuo insoluble viene dado por la ecuación:

$$\% RI = (P2 - P1) * 100$$

donde **% RI**= porcentaje de residuo insoluble que queda tras el ataque, **P2**= Peso inicial de la muestra y **P1**= peso final de la muestra tras el ataque

En el presente trabajo de investigación, este método se emplea en el capítulo V, para disolver los geles C-S-H sintéticos.

III.5 BIBLIOGRAFÍA

1. UNE 80-106-86. “Métodos de ensayo en cementos. Ensayos Físicos. Determinación de la finura con el permeabilímetro Blaine”
2. H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, F. A. Settle “Métodos Instrumentales de análisis”, Ed. Iberoamérica, México, México (1991)
3. A. López de Lacey, C. Márquez Álvarez, C. “Espectroscopia infrarroja (IR)” .Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Editoras Marisol Faraldos, Consuelo Goberna. CSIC. Madrid, España (2002)
4. S. Takashima , Semento Gijutzu Tempo XII, (1958) 12-13
5. F. Treviño, M. T Blanco, “Determinación de la composición mineralógica del clínker por microscópica cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X”, Materiales de la Construcción, 190-191 (1983) 103-114

***IV. ACTIVACIÓN ALCALINA DE MEZCLAS
DE CEMENTO PÓRTLAND Y CENIZA
VOLANTE***

IV.1 INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que el uso de cenizas volantes como sustitución de parte del cemento Pórtland es una medida efectiva en la reducción del consumo de este material, además de ofrecer una solución al reciclado de subproductos industriales. Otras ventajas adicionales del empleo de cenizas en sustitución de parte del clinker en los cementos actuales es que ayuda a mitigar algunos problemas de durabilidad, como por ejemplo la expansión debida a la reacción ASR [1-2]. Pero los contenidos de ceniza en el cemento Pórtland no pueden superar lo establecido en la norma EN-197-1:2000 [3] de un 35 % en peso.

No se permiten porcentajes mayores, principalmente porque disminuyen las resistencias mecánicas a primeras edades (la ceniza por si sola no presenta comportamiento hidráulico¹). Es por ello por lo que para poder incrementar notablemente el contenido de cenizas y no reducir excesivamente los valores de las resistencias, se propone realizar un proceso de activación alcalina a temperatura ambiente de mezclas constituidas por un 70 % de ceniza volante/ 30 % de cemento Pórtland. A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos.

IV.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

IV.2.1 SELECCIÓN DE MATERIALES

En el presente trabajo se emplearon como materias primas un Cemento Pórtland comercial 52.5 NSR suministrado por MOLINS y una ceniza volante tipo F (ASTM C618-94) [4] procedente de la central termoeléctrica de Puentenuevo (Córdoba). Sobre estos materiales se realizó una caracterización química, física, mineralógica y microestructural. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

IV.2.1.1 Caracterización química

En la Tabla IV.1 se muestra la composición química de las materias primas empleadas. La composición química del cemento fue determinada según indica la norma EN 196-2 [5],

¹ El cemento presenta comportamiento hidráulico, es decir endurece cuando es mezclado con agua, sin embargo la ceniza no posee esta capacidad.

mientras que la determinación de la composición química de la ceniza fue por vía húmeda de acuerdo con la norma UNE 80-225-93 [6].

Tabla IV.1 Composición química de las materias primas (% en masa)

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	$Na_2O_{eq}^3$	otros	P. F ⁴	R. I ⁵
OPC¹	20.26	62.79	6.33	2.30	0.18	2.82	0.75	-	2.56	0.73
FA²	54.32	3.11	25.22	7.01	1.69	0.01	2.47	3.46	2.09	0.66

(1) Cemento Pórtland; (2) Ceniza Volante; (3) Na_2O_{eq} : % peso Na_2O + 0.658 % peso K_2O ; (4) Pérdida al fuego (5) Residuo insoluble

En ambos casos la pérdida al fuego se determinó por calcinación de la muestra a 1000 ° C. El resultado obtenido en el caso de la ceniza volante, de 2.09 %, se asocia principalmente a restos de carbón inquemados. El residuo insoluble en HCl concentrado se determinó de acuerdo con la norma UNE 80-225-93 [6]. El residuo insoluble en el caso del cemento se asocia a restos de sílice no soluble en HCl.

Adicionalmente, para el caso del cemento Pórtland, se determinaron de forma cuantitativa los contenidos de alita (C_3S), belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y fase ferrítica (C_4AF), principales componentes de un cemento comercial, a través de XRD aplicando el método Rietveld². Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla IV.2. El porcentaje de cal libre también fue analizado (0.22%) según la norma UNE 80-243-86 [7].

Tabla IV.2 Porcentajes (%) de las principales fases cristalinas en el cemento

FASE	% (Peso)
C_3S (%)	66.40
C_2S (%)	11.00
C_3A (%)	0.50
C_4AF (%)	14.10
$CaCO_3$ (%)	3.50
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (%)	1.80
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (%)	0.90

² El método Rietveld permite cuantificar las distintas fases minerales presentes en un material, incluyendo la fracción amorfa.

Para el caso de la ceniza volante, de manera adicional, se determinó su porcentaje de sílice reactiva siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 80-225-93 [6], obteniéndose un contenido de 45.42 %. Este valor nos da idea de la capacidad de la ceniza para ser activada alcalinamente (cuanto mayor sea este valor mayor será su reactividad en medios alcalinos [8]). Adicionalmente se determinó el contenido en fase vítrea aplicando el método de D.M Roy (ataque con HF al 1 %) [9], el porcentaje obtenido fue del 61.08 %.

IV.2.1.2 Caracterización física

IV.2.1.2.1 Determinación de la superficie específica mediante el método Blaine

Con respecto a la caracterización física, se determinó la superficie específica tanto del cemento Pórtland como de la ceniza, mediante el método de permeabilidad al aire (Método Blaine) [10] (Ver Tabla IV.3). Se observa que la superficie específica de la ceniza es del orden de 1.3 veces mayor que la del cemento Pórtland.

El empleo del método Blaine es bastante adecuado para determinar el tamaño de partícula de un cemento sin embargo para el caso de las cenizas volantes presenta ciertas limitaciones. Al estar las cenizas volantes constituidas básicamente por partículas esféricas, que a su vez engloban más partículas esféricas, existen ciertos problemas de compactación en capas que afecta a la precisión de los resultados [8].

Tabla IV.3 Superficie específica de la ceniza volante y el cemento Portland (Método Blaine)

	BLAINE (m ² /Kg)
OPC	397
FA	510

IV.2.1.2.2 Determinación de la distribución granulométrica

La distribución del tamaño de partícula es una de las características físicas que mas afecta a la reactividad de cualquier sólido. En el caso de la ceniza volante su finura esta

influenciada fundamentalmente por el grado de pulverización del carbón, así como por el proceso térmico y el tipo de electrofiltro instalado en la estación energética [8]. El tamaño de partícula tiene una relación inversamente proporcional con la reactividad del material, es decir, al disminuir el tamaño de partícula aumenta la reactividad del material. En el caso del cemento Pórtland ocurre algo similar, cuanto menor es el tamaño de partícula mejor es el resultado resistente [11].

La distribución granulométrica de la ceniza y del cemento se midió mediante granulometría de rayos láser. La Fig. IV.1 muestra los resultados obtenidos con esta técnica. Tanto en el caso del cemento como en el de la ceniza más del 90 % de sus partículas están por debajo de los 45 μm .

Para ambos materiales la distribución de densidad logarítmica en función del tamaño de partícula presenta dos modas; en el caso del cemento (OPC) de 0.5 a 8.0 μm , y de 8.0 a 100.0 μm , mientras que en el caso de la ceniza (FA) las modas estarían en los intervalos de 0.7 a 23.0 μm , y de 23.0 a 150.0 μm . Si bien la densidad media de las partículas es menor en el caso del OPC, la ceniza presenta un mayor número de partículas de diámetro mayor.

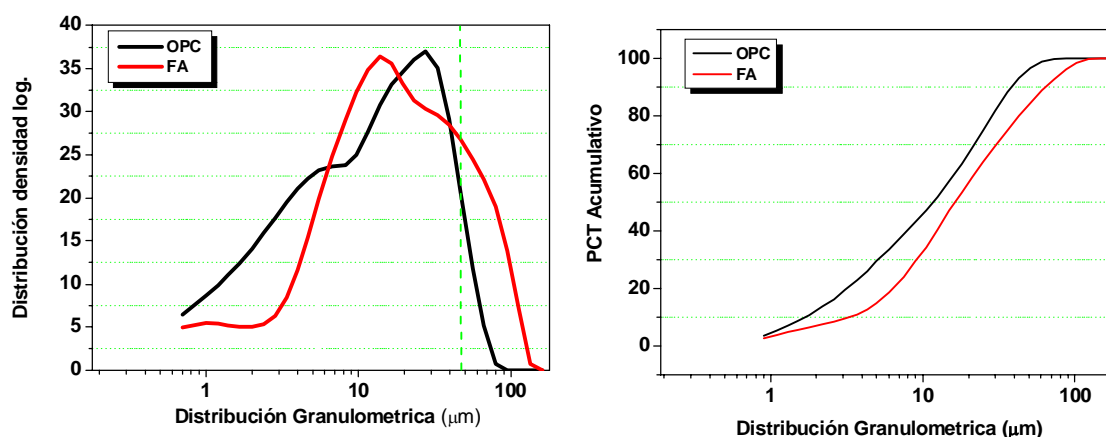


Fig. IV. 1 Distribución granulométrica de la ceniza por granulometría de rayos láser

IV.2.1.3 Caracterización mineralógica y microestructural

IV.2.1.3.1 Estudio por difracción de Rayos X (XRD)

En la Fig. IV.2 se presentan los difractogramas del cemento Pórtland anhidro (**OPC**) y de la ceniza volante (**FA**). Como se puede observar en dicha figura el cemento está constituido por una mezcla de fases cristalinas donde los compuestos mayoritarios son la alita ($A=C_3S$) y la belita ($\beta-C_2S$). Además presenta otras fases como el aluminato tricálcico (C_3A), la fase ferrítica (C_4AF), el yeso ($G=CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y el hemidrato ($H=CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$) [11].

Sin embargo si centramos la atención en el difractograma correspondiente a la ceniza volante se observa que se trata fundamentalmente de un material vítreo (presenta un halo característico de una fase amorfa entre $20-35^\circ$ [8]). También se observa la presencia de algunos compuestos cristalinos como son el cuarzo ($q=SiO_2$) y la mullita ($m=3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) (Ver Fig. IV.2).

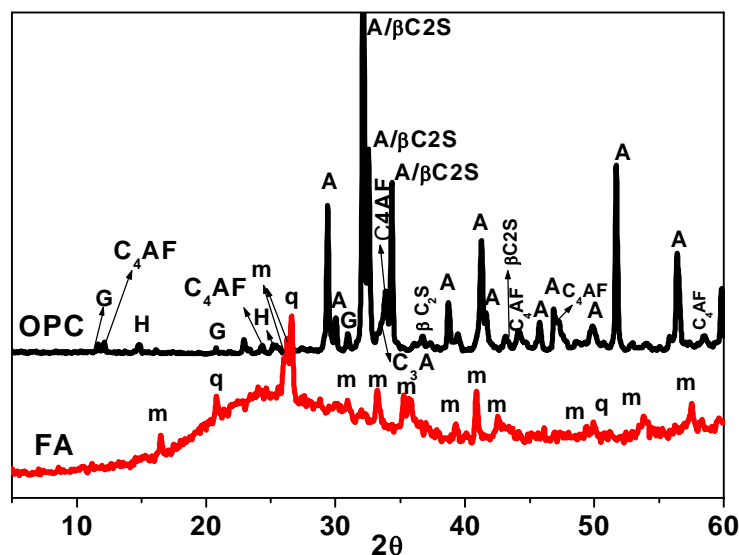


Fig. IV.2 Difractogramas del cemento Pórtland (OPC) y de la ceniza volante (FA);
(**Leyenda:** *m*: mullita; *q*: cuarzo; *A*: alita; $\beta-C_2S$: Belita; C_4AF : fase Ferrítica; *G*: yeso; *H*: hemidrato; C_3A : Aluminato tricálcico)

IV.2.1.3.2 Estudio por espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Fig. IV.3 se presentan los espectros FTIR correspondientes al cemento Pórtland y a la ceniza volante (Región de 2000-400 cm^{-1}). Así mismo en la Tabla IV.4 se muestra la asignación de las diferentes bandas de vibración correspondientes a dicha figura.

El espectro correspondiente al cemento Pórtland (**OPC**) presenta 2 bandas principales, intensas y agudas (5 y 6), que se asocian a vibraciones de tensión Si-O cm^{-1} de la alita, así mismo las bandas 10 y 11 que aparecen en el intervalo de 500 a 450 cm^{-1} se asocian a vibraciones de deformación O-Si-O de los principales silicatos que constituyen el cemento. También se observa la presencia de bandas que se asocian a sulfatos procedentes del yeso (bandas 3, 4, 8 y 9), así como las bandas típicas de vibración de los carbonatos (bandas 2 y 7) (Ver Tabla IV.4) [11,12].

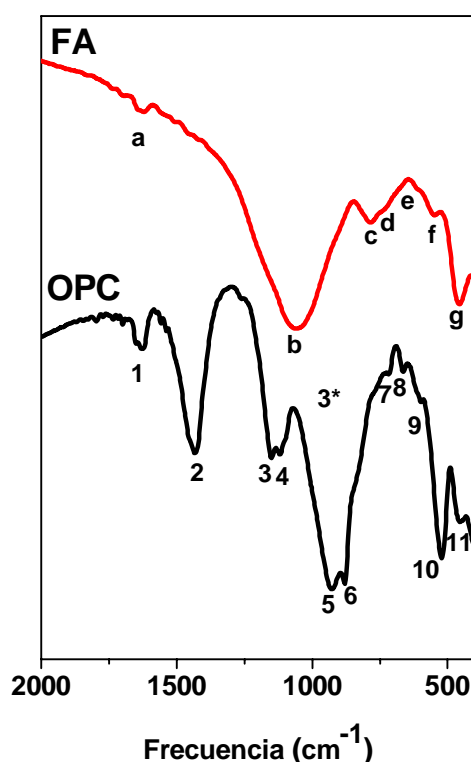


Fig. IV. 3 Espectros de FTIR del Cemento Pórtland (**OPC**) y de la ceniza volante (**FA**)

Sin embargo, el espectro correspondiente a la ceniza volante (**FA**) muestra una forma muy diferente. Se observa la presencia de una banda principal (banda b) intensa y muy ancha

que aparece hacia 1046 cm^{-1} , típica de vibraciones de tensión asimétrica T-O (T: Si ó Al), así como de otra banda también intensa a 468 cm^{-1} (banda g) que se asocia a vibraciones de deformación de los enlaces T-O (vibraciones internas de los tetraedros) [8,13]. Además se observa la presencia de otras bandas que se asocian al cuarzo (bandas c, d y e) así como la banda que aparece a 556 cm^{-1} , que se asocia al aluminio octaédrico de la mullita (banda f [13,14]). La banda principal de la mullita aparece solapada con la banda ancha correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O de la ceniza.

La banda que aparece en ambos espectros hacia 1630 cm^{-1} (bandas 1 y a) corresponde a las vibraciones de deformación O-H-O del agua, (agua probablemente asociada a la preparación del comprimido de KBr usado en FTIR).

Tabla IV.4 Asignación de las bandas principales del espectro FTIR del OPC y del FA

OPC			FA		
B	FRECUENCIA (cm^{-1})	ASIGNACION	B	FRECUENCIA (cm^{-1})	ASIGNACION
1	1630	δ O-H-O (H_2O)	a	1621	δ O-H-O (H_2O)
2	1433	ν_{as} C-O (CO_3^{2-})	-	-	-
3	1150	ν_{as} (S-O) (SO_4^{2-})	-	-	-
4	1118	ν_{as} (S-O) (SO_4^{2-})	-	-	-
-	-	-	b	1046	ν_{as} T-O (T: Si o Al)
5	926	ν_{as} Si-O (C_3S)	-	-	-
6	878	ν_{as} (Si-O) (C_3S)	-	-	-
-	-	-	c	789	ν_{s} Si-O (cuarzo)
-	-	-	d	764	ν_{s} Si-O (cuarzo)
7	715	δ O-C-O (CO_3^{2-})	-	-	-
-	-	-	e	696	δ Si-O (cuarzo)
8	664	δ (O-S-O) (SO_4^{2-})	-	-	-
9	599	δ (O-S-O) (SO_4^{2-})	-	-	-
-	-	-	f	556	ν T-O (mullita)
10	521	δ O-Si-O (C_3S)	-	-	-
11	456	δ O-Si-O	g	468	δ O-Si-O (TO_4 Td)

B: banda ν : Vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación; ν_{as} : vibraciones de tensión asimétrica
Td : tetraedros

IV.2.2 MEZCLAS “CENIZA-CEMENTO”

IV.2.2.1 Caracterización mineralógica y microestructural

La mezcla cementante anhidra objeto de estudio (*M*), constituida por un 70 % de ceniza volante y un 30 % de cemento Portland (% en peso) fue también caracterizada mineralógica y microestructuralmente por XRD y FTIR. Los resultados se muestran a continuación.

IV.2.2.1.1 *Caracterización por XRD*

La Fig. IV.4 muestra el difractograma correspondiente a la mezcla anhidra (*M*) objeto de estudio. En dicho difractograma se detectan las mismas fases cristalinas detectadas en las materias primas originales, es decir, las fases características del cemento Portland [11] y las de la ceniza volante. También se observa la presencia de un halo en $2\theta = 20-35^\circ$ característico de la fase vítrea de la ceniza [8,13].

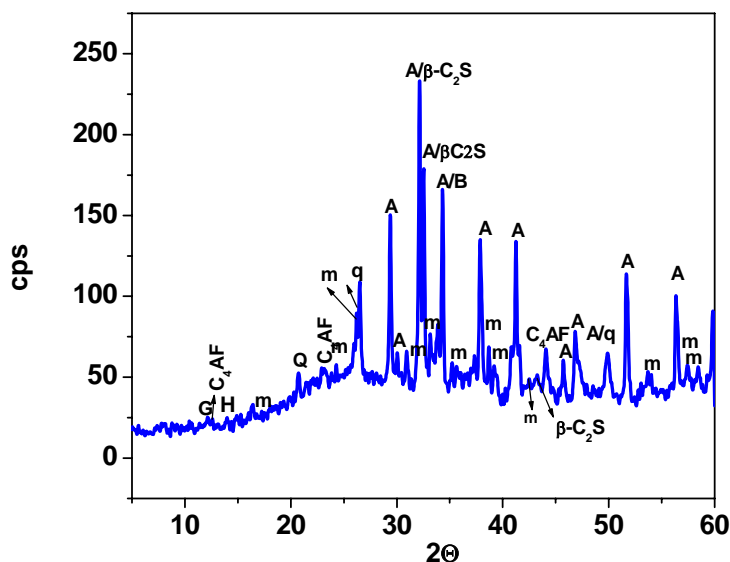


Fig. IV.4 Difractograma de la mezcla anhidra Ceniza / Cemento en proporción 70/30 (*M*); (*Leyenda*; *m*: mullita; *q*: cuarzo; *A*: alita; β - C_2S : belita; C_4AF : fase ferrítica; *G*: yeso; *H*: hemidrato)

IV.2.2.1.2 *Caracterización por FTIR*

La Fig. IV.5 muestra el espectro FTIR correspondiente a la mezcla anhidra ceniza volante / cemento Pórtland (**M**). Así mismo en la Tabla IV.5 se muestra la asignación de las diferentes bandas de vibración de dicho espectro.

El espectro muestra las bandas de vibración características de los principales componentes que constituían nuestro cemento Pórtland [11,12], así como las bandas típicas de la ceniza volante anhidra [8]. La banda principal (banda 6), muy ancha y poco definida correspondiente a la ceniza volante (componente mayoritario de la mezcla), muestra una serie de hombros (bandas 4 y 5) que se asignan a las diferentes vibraciones de los sulfatos presentes en el cemento (Ver Tabla IV.5).

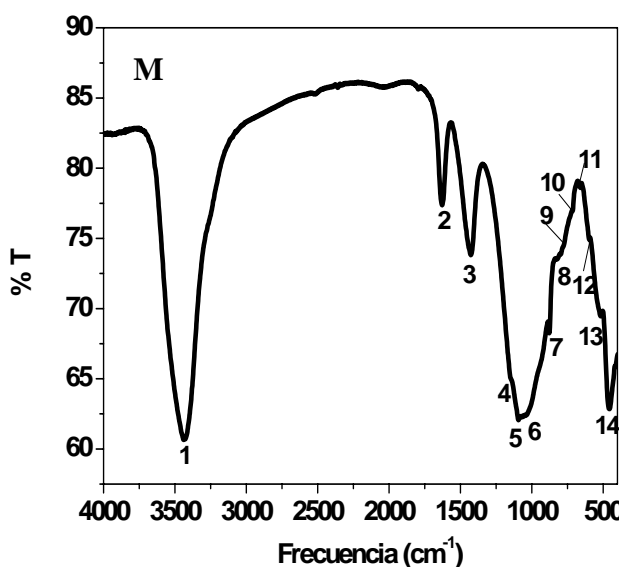


Fig. IV.5 Espectro FTIR de la mezcla FA /OPC (**M**)

Tabla IV.5. Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR mezcla (**M**)

B	FRECUENCIA (cm ⁻¹)	ASIGNACION
1	3439	ν_{as} O-H (H ₂ O)
2	1629	δ H-O-H (H ₂ O)
3	1426	ν_{as} C-O (CO ₃ ²⁻)
4	1150	ν_{as} (S-O) (SO ₄ ²⁻)
5	1094	ν_{as} (S-O) (SO ₄ ²⁻)
6	1050	ν_{as} Si-O (FA)
7	878	ν_{as} (Si-O) (C ₃ S)
8	825	ν_s (Si-O) (C ₃ S)
9	797	ν Si-O (q, FA)
10	716	ν Si-O (FA)
11	660	δ (O-S-O) (SO ₄ ²⁻)
12	598	δ (O-S-O) (SO ₄ ²⁻)
13	519	δ O-Si -O (C ₃ S)
14	456	δ O-Si -O

B: banda; ν : vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación
 ν_{as} : vibraciones de tensión asimétrica

IV.3 PROCESO DE ACTIVACIÓN ALCALINA

En la elaboración de las probetas de pasta se emplearon mezclas de ceniza volante y cemento Pórtland en un porcentaje en peso de 70:30 respectivamente (mezcla **M**). Como sistemas referencia se emplearon probetas de pastas constituidas por un 100 % de cemento Pórtland y de un 100 % de ceniza volante.

Las probetas, prismas de dimensiones de 1 x 1 x 6 cm. se prepararon usando en todos los casos una relación líquido /sólido de 0.35. En la *hidratación* de las pastas se emplearon dos disoluciones diferentes; la primera disolución fue agua desionizada (**DA**), mientras que la segunda fue una disolución de elevada alcalinidad (elemento activador) constituida por una mezcla de NaOH 12.5 M + silicato sódico (pH 13,25, $\rho \cong 1.2$) (**DW**), cuya relación SiO₂/Na₂O es de 1.5. Las principales características de todos los sistemas objeto de investigación aparecen en la Tabla IV.6.

Tabla IV.6 Dosificación de las pastas

Nomenclatura	Contenido en FA (g)	Contenido en OPC (g)	Tipo de disolución	Relación L/S
MA	70	30	DA ⁽¹⁾	0.35
MW	70	30	DW ⁽²⁾	0.35
OPCA	-	100	DA ⁽¹⁾	0.35
OPCW	-	100	DW ⁽²⁾	0.35
FAA	100	-	DA ⁽¹⁾	0.35
FAW	100	-	DW ⁽²⁾	0.35

(1) DA: agua (2) DW: Disolución alcalina mezcla de NaOH + silicato sódico pH 13,25, $\rho \cong 1.2$

Las pastas se amasaron manualmente durante 2 minutos para a continuación rellenar los moldes (de 1x 1 x 6 cm). El molde que consta de seis probetas se rellenó en dos capas compactando cada capa con 50 golpes en la mesa de sacudidas. Una vez fratasada la superficie, las probetas se curaron en la cámara climática (temperatura de 21° C y humedad relativa del 99 %) durante 24 horas. Tras este tiempo las probetas fueron desmoldadas y almacenadas de nuevo en la cámara climática hasta las edades de ensayo (Ver Fig. IV.6, Aspecto físico de las probetas).



Fig. IV.6 *Aspecto físico de las probetas de 1x 1 x 6 cm.*

Las propiedades mecánicas de estos sistemas (resistencias a compresión) fueron determinadas a las edades de 2, 28 y 365 días según la norma EN 196-1 [15]. A estas edades, parte del material de la probeta fue molido (tamaño $< 65 \mu\text{m}$) y mezclado con un pequeño volumen de acetona (para deshidratar el sistema y así impedir la evolución del material) y lavado con etanol. Finalmente la caracterización mineralógica y microestructural, a las edades de 28 y 365 días se realizó mediante el empleo de diversas técnicas instrumentales: XRD, FTIR y SEM/EDX.

IV.4 RESULTADOS

IV.4.1 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MATRICES CEMENTANTES

Sobre las probetas de pasta (prismas de 1 x 1 x 6 cm.) se realizó la caracterización mecánica a compresión, según la norma EN 196-1 [15], a las edades de 2, 28 y 365 días. La Figura IV.7 muestra los resultados obtenidos.

Como se puede observar en la Figura IV.7, en todos los sistemas las resistencias mecánicas aumentan con el tiempo de reacción.

Los sistemas de referencia, cemento Portland hidratado con agua (*OPCA*) y cemento Portland activado alcalinamente (*OPCW*), son los que presentan mayores valores de resistencias a compresión. Sin embargo el otro sistema control constituido íntegramente por ceniza activada alcalinamente a temperatura ambiente (*FAW*) es la que presenta un peor comportamiento, mostrando una escasa evolución de las resistencias a compresión

con el tiempo. En el caso de la ceniza volante hidratada con agua (*FAA*) no se presentan resultados, ya que la ceniza no tiene capacidad hidráulica y por lo tanto no reacciona con el agua (las probetas no se pudieron desmoldar dado que no endurecieron).

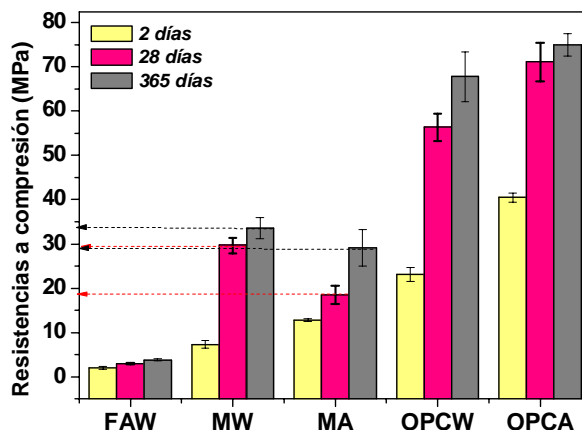


Fig. IV.7 Resistencias a compresión de las diferentes matrices cementantes

En cuanto al sistema objeto de estudio, las mezclas de ceniza / cemento en proporción 70/30 (*MA* y *MW*), muestran resistencias inferiores a los sistemas constituidos íntegramente por cemento Pórtland. Las resistencias a compresión que muestra el sistema activado alcalinamente (*MW*) son, a las edades de 28 y 365 días, superiores a la de los sistemas hidratados con agua. Sin embargo a la edad de 2 días las del sistema hidratado (*MA*) son ligeramente mayores. Este factor hace sospechar que a primeras edades en estos sistemas híbridos el principal responsable de las resistencias mecánicas es el gel C-S-H, producto de la hidratación del cemento Pórtland, pero con el tiempo se intuye que se forma un gel diferente, posiblemente producto de la activación alcalina de las cenizas que contribuye junto con el gel C-S-H al aumento de las resistencias mecánicas (Ver Fig. IV.7, sistema *MW*).

IV.4.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MICROESTRUCTURAL DE LAS MATRICES CEMENTANTES

Sobre todas las matrices generadas, tanto las hidratadas con agua como las activadas alcalinamente, se realizó un análisis mineralógico y microestructural a las edades de 28 y 365 días. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

IV.4.2.1 Caracterización por XRD

Las Figuras IV.8 (a) y (b) muestran respectivamente los difractogramas correspondientes a la matriz constituida por 100 % de cemento Pórtland, hidratada con agua (**OPCA**) y activada alcalinamente (**OPCW**). Junto con la evolución de estos difractogramas en el tiempo, se presenta el difratograma original del cemento anhidro (**OPC**).

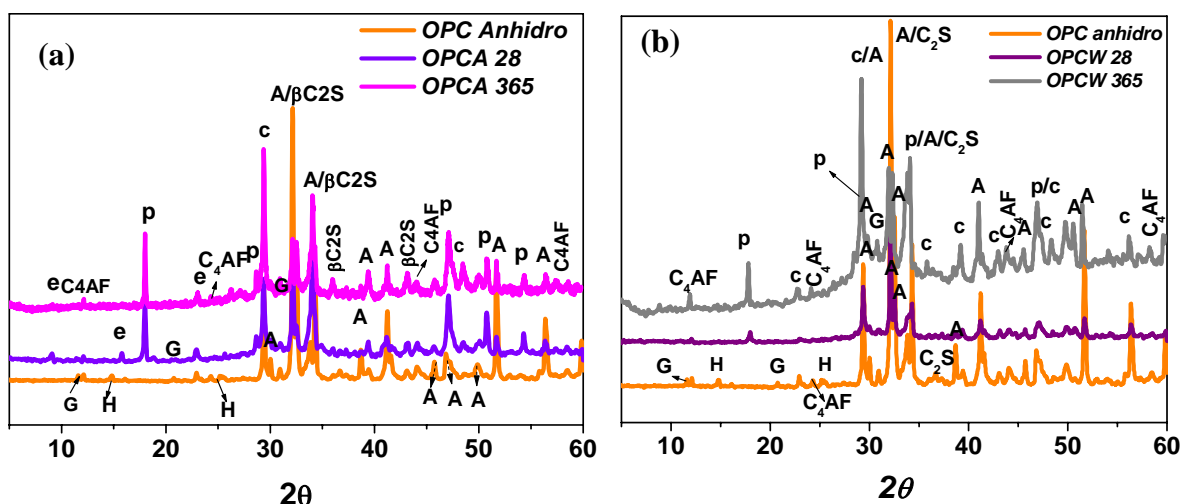


Fig. IV.8 Difractogramas del cemento Pórtland OPC (a) hidratado con agua (**OPCA**); (b) activado alcalinamente (**OPCW**) ;(Leyenda; *e*: etringita; *G*: yeso; *C₄AF*: fase ferrítica, *A*: Alita, *H*: hemidrato; β -*C₂S*: belita; *p*: portlandita; *c*: calcita)

En la Fig. IV.8 (a) se observa que el proceso de hidratación de esta matriz (**OPCA**) corresponde a un típico proceso de hidratación de un cemento Pórtland. Las intensidades de las fases alita (C_3S) y belita (β - C_2S), principales componentes del cemento, disminuyen considerablemente con el tiempo; estas se hidratan produciendo gel C-S-H (amorfo a los rayos X [11]) y $Ca(OH)_2$, compuesto cristalino denominado portlandita. Se detecta también la formación de etringita (*e*) ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), un producto procedente de la hidratación de aluminatos y ferritos en presencia de yeso (*G*).

Con respecto a la activación alcalina del cemento Pórtland (**OPCW**) se observan algunas diferencias con el caso anterior (Ver Fig. IV.8 (b)); a la edad de 28 días la cantidad de portlandita formada es mucho menor que en el sistema hidratado con agua (OPCA). Con el tiempo los picos correspondientes a la portlandita aumentan su intensidad, si bien el

contenido de esta fase es siempre menor que en los sistemas análogos hidratados con agua. En líneas generales se observa que la reactividad de los silicatos cálcicos frente a la disolución alcalina es menor que frente al agua. A la edad de 365 días siguen existiendo picos que se asocian al silicato tricálcico (Ver Fig. IV.8 (b)). En estos sistemas activados alcalinamente no se detecta la formación de etringita, hecho que esta de acuerdo con lo observado previamente por Martínez-Ramírez y Palomo [16,17] en cementos Portland hidratados con disoluciones de elevada alcalinidad. Dichos autores ya asociaron este hecho a que el elevado contenido alcalino no permite la disolución normal del C_3A y consecuentemente la etringita no se forma.

La evolución con el tiempo de la matriz de ceniza activada alcalinamente (*FAW*) fue también analizada por XDR. En la Fig. IV.9 se muestran los difractogramas de la ceniza original (*FA*) y de la ceniza activada alcalinamente (*FAW*) a las mismas edades analizadas en el caso anterior (28 y 365 días).

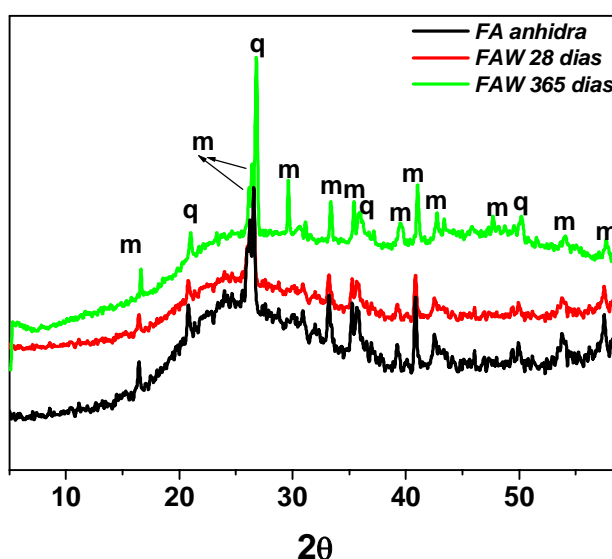


Fig. IV.9 Difractogramas de la ceniza original y activada alcalinamente a las edades de 28 y 365 días (**Leyenda**; *q*: cuarzo; *m*: mullita)

En líneas generales no se observan grandes modificaciones en los difractogramas de la ceniza activada alcalinamente a temperatura ambiente con respecto a la ceniza original anhidra. Tampoco se detecta la formación de productos secundarios (de tipo zeolítico) característicos de la activación de cenizas a elevada temperatura (85° C) [18-20], ni siquiera después de un año. El principal producto de reacción de la activación alcalina, gel

N-A-S-H, tampoco es cristalino a los rayos X, si bien normalmente se identifica por la presencia de un halo situado en un $2\theta = 25-40^\circ$, ligeramente desplazado hacia valores mayores con respecto al halo que presenta la ceniza original [8,19]. Este desplazamiento se detecta ligeramente en el caso del difractograma a los 365 días, sin embargo a la edad de 28 días apenas es apreciable, rasgo indicativo del escaso nivel de reacción de la ceniza con la disolución alcalina a temperatura ambiente.

En las Figuras IV.10 (a) y (b) se muestran respectivamente los difractogramas correspondientes a la matrices objeto de estudio, las mezcla de ceniza/cemento en proporción 70/30, tanto la hidratada con agua como la activada alcalinamente (**MA** y **MW** respectivamente), junto con el difractograma correspondiente a la mezcla anhidra (**M anhidra**).

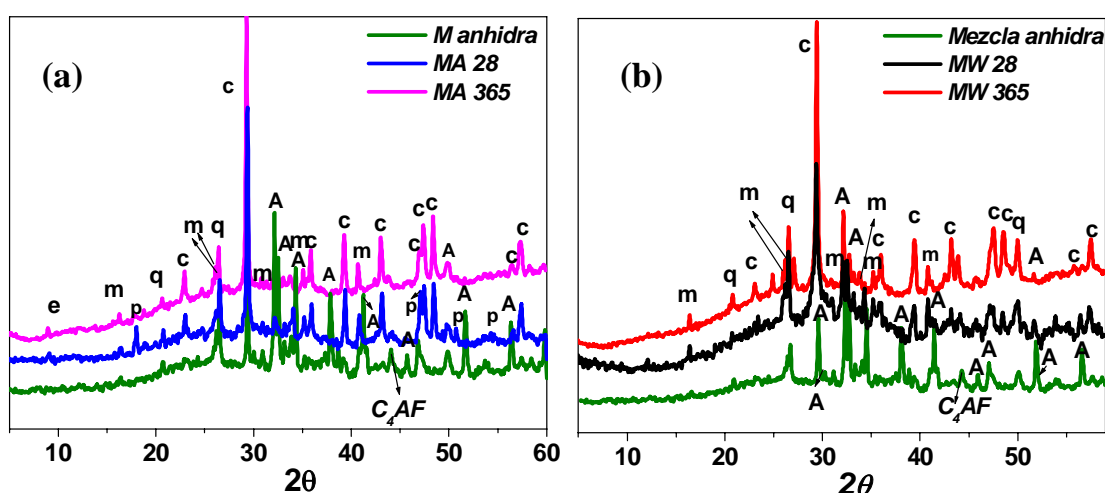


Fig. IV.10 Difractogramas de la mezcla 70% ceniza / 30% cemento (a) (**MA**) hidratada con agua; (b) (**MW**) activada alcalinamente; (**Leyenda**; **m**: mullita; **q**: cuarzo; **c**: calcita; **A**: Alita; **C₄AF**: fase ferrítica; **e**: etringita; **p**: portlandita)

Atendiendo a las figuras anteriores se observan diferencias significativas entre la mezcla activada alcalinamente (**MW**) y la mezcla hidratada con agua (**MA**). En el caso de la mezcla hidratada con agua (**MA**) (Ver Fig. IV.10 (a)), a la edad de 28 días, además de los componentes correspondientes a las fases cristalinas de la ceniza, cuarzo y mullita, se detecta la presencia de etringita, portlandita y carbonatos. Los picos correspondientes a la alita han disminuido considerablemente con respecto a la mezcla anhidra original. Si además comparamos la intensidad de estos picos con la de la mezcla activada

alcalinamente vemos que, en la mezcla hidratada con agua, la alita reacciona con mayor facilidad.

Sin embargo para el caso de la matriz MW una de las principales características es la ausencia de portlandita. En la Fig. IV.10 (b) las principales fases que constituyen la mezcla (MW) son las fases correspondientes a la ceniza original (el cuarzo y la mullita) y las fases correspondientes al cemento. La alita aparece tanto a la edad de 28 como de 365 días, lo que es indicativo de que el cemento no se ha hidratado totalmente. También se observa a ambas edades la presencia de carbonatos cálcicos.

IV.4.2.2 Caracterización por FTIR

Siguiendo con el estudio microestructural de todas estas matrices cementantes se realizó también un análisis por FTIR. Las Fig. IV.11 (a) y (b) muestran respectivamente los espectros FTIR de la matriz correspondiente al **100 % de cemento**, tanto hidratado con agua (**OCPA**) como activado alcalinamente (**OPCW**). Así mismo en la Tabla IV.7 se presenta la asignación de las bandas de vibración de dichos espectros.

Si centramos la atención en la Fig. IV.11 (a) se observa que el espectro **OPCA** es muy similar al obtenido en un típico proceso de hidratación de un cemento Portland [11,12]. La hidratación de las fases de los silicatos cálcicos produce un desplazamiento en la banda de absorción Si-O de 926 cm^{-1} (banda 6) hacia frecuencias mayores, a 970 cm^{-1} (banda 7*) a 28 días y a 975 cm^{-1} a 365 días. El cemento hidratado muestra una banda principal hacia 970 cm^{-1} , banda típica de vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O de un gel C-S-H (unidades Q^2 [11,21]). El sistema a los 28 días también muestra una banda hacia 820 cm^{-1} , que correspondería a vibraciones de tensión simétrica Si-O (unidades Q^1) del gel C-S-H. La banda que aparece hacia 460 cm^{-1} para ambas edades, se asigna a vibraciones de deformación Si-O de los tetraedros de silicio [11]. La presencia de una banda intensa y aguda a 3640 cm^{-1} (banda 1*), se asigna a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces O-H de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [11,21]. Las bandas que aparecen hacia 3440 y 1630 cm^{-1} se asignan respectivamente a vibraciones de tensión asimétrica O-H y vibraciones de deformación H-O-H del agua [22,23].

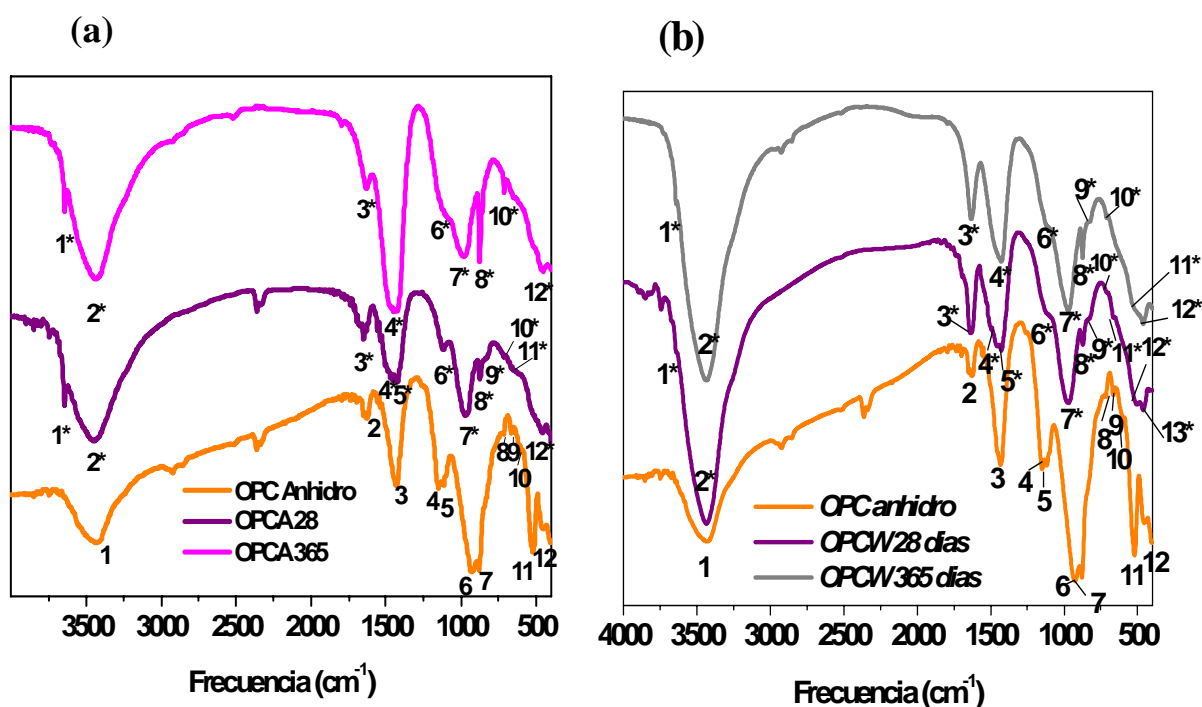


Fig. IV.11 (a) Espectros de FTIR de la matriz **OPCA** (28 días) y del cemento anhidro (**OPC**) (b) Espectros FTIR de la **matriz OPCW** (28 y 365 días) y del cemento anhidro (**OPC**)

También se observa la presencia de carbonatos (bandas 4*, 5*, 8*, 10*). El producto hidratado, constituido principalmente por portlandita y gel C-S-H, entra en contacto con la atmósfera, de manera que el calcio reacciona fácilmente con el CO₂ atmosférico favoreciendo la formación de carbonatos cálcicos. Finalmente también se detecta la presencia de bandas correspondientes a los sulfatos procedentes del yeso del cemento (bandas 6* y 11*) [22,23]. El sistema OPCA experimenta un proceso de hidratación normal.

Los espectros FTIR de la pasta de cemento activada alcalinamente (**OPCW**) muestran algunas diferencias con respecto al caso anterior (Ver Fig. IV.11 (b)). La principal diferencia observada es que la banda correspondiente a la portlandita es mucho menos intensa que en la muestra hidratada con agua; todo parece indicar que la cantidad de portlandita precipitada es mucho menor. Otro rasgo diferenciador es la presencia de una banda hacia 510-540 cm⁻¹, banda que se asigna a vibraciones de deformación O-Si-O/O-Al-O [6], bandas que no aparecen en las muestras hidratadas con agua. La presencia de estas bandas podría asociarse a la formación de algún tipo de silicoaluminato alcalino.

Tabla IV.7 Asignación de las bandas de vibración de las matrices OPC, OPCA, OPCW

OPC anhidro		OPCA 28		OPCA 365		OPCW 28		OPCW 365		Asignación
B ¹	Frecn ² (cm ⁻¹)	B ¹	Frecn ² (cm ⁻¹)	B ¹	Frecn ² (cm ⁻¹)	B ¹	Frecn ² (cm ⁻¹)	B ¹	Frecn ² (cm ⁻¹)	
-	-	1*	3640	1*	3640	1*	3640	1*	3634	v _{as} O-H (Ca(OH) ₂)
1	3429	2*	3443	2*	3436	2*	3440	2*	3436	v _{as} O-H (H ₂ O)
2	1630	3*	1647	3*	1630	3*	1636	3*	1625	δ H-O-H (H ₂ O)
3	1433	4*	1453	4*	1442	4*	1468	4*	1428	v _{as} C-O (CO ₃ ²⁻)
-	-	5*	1418	-	-	5*	1428	-	-	v _{as} C-O (CO ₃ ²⁻)
4	1150	-	-	-	-	-	-	-	-	v _{as} (S-O) (SO ₄ ²⁻)
5	1118	6*	1117	6*	1121	6*	1111	6*	1118	v _{as} (S-O) (SO ₄ ²⁻)
-	-	7*	966	7*	980	7*	975	7*	969	v Si-O (gel C-S-H)
6	926	-	-	-	-	-	-	-	-	v _{as} Si-O (C ₃ S)
7	878	8*	869	8*	875	8*	877	8*	877	v _{as} (Si-O) (C ₃ S)/ δ C-O (CO ₃ ²⁻)
-	-	9*	820	9*	-	9*	826	9*	828	v _s Si-O (gel C-S-H)
8	715	10*	708	10*	710	10*	703	10*	710	δ C-O (CO ₃ ²⁻)
9	664	11*	663	1-	-	11*	667	-	-	δ (S-O) (SO ₄ ²⁻)
10	599	-	-	-	-	-	-	-	-	δ (S-O) (SO ₄ ²⁻)
11	521	-	-	-	-	12*	512	11*	543	δ O-Si-O/O-Si-Al
12	456	12*	453	12*	435	13*	456	12*	464	δ Si-O-Si

(1): Número de banda; (2) Frecuencia de vibración (cm⁻¹); v_{as}: vibraciones de tensión; v_s: vibraciones de tensión simétrica; δ: vibraciones de deformación

En estos sistemas al igual que en los hidratados con agua se observa la presencia de una banda principal situada hacia 975 cm⁻¹, banda que de nuevo se asigna a vibraciones de tensión asimétrica Si-O del gel C-S-H, así como la presencia de las bandas hacia 826 y 469 ± 4 cm⁻¹, que corresponderían respectivamente a vibraciones de tensión simétrica Si-O y vibraciones de deformación O-Si-O [21]. El resto de las bandas que presenta el espectro coinciden con las bandas típicas de un cemento Pórtland hidratado. Aparecen las bandas correspondientes a los sulfatos (procedentes del yeso del cemento) así como las bandas de carbonatos (Ver Tabla IV.8).

Con respecto a la evolución de este espectro con el tiempo, no existen diferencias significativas entre las pastas de 28 y 365 días después de la activación alcalina (ver Fig. IV. 11(b)).

La matriz correspondiente al **100 % de ceniza activada alcalinamente**, también fue estudiada (edades de 28 y 365 días). Recordamos que para el caso de la ceniza hidratada

con agua no existen datos ya que la pasta no endurecía y por tanto no fue posible el desmoldeo de las probetas. La Fig. IV.12 muestra los espectros de FTIR correspondientes a las matrices **FAW** (a los 28 y 365 días) junto con el espectro FTIR de la ceniza anhidra original (**FA**). Así mismo la Tabla IV.8 muestra la asignación de las bandas de vibración de los espectros anteriores.

Si se centra la atención en la Fig. IV.12, no se observan diferencias significativas entre el espectro FTIR de la ceniza anhidra y la ceniza activada alcalinamente a temperatura ambiente tras 28 días de la activación, no obstante a la edad de 365 días se observan algunas diferencias que se describen mas adelante. La matriz **FAW28** presenta una banda principal hacia 1044 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O, donde T es silicio o aluminio, así como una banda hacia 460 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de deformación O-Si-O de los tetraedros de silicio [13]. A diferencia de los sistemas de ceniza activada alcalinamente a elevada temperatura ($70\text{-}85^{\circ}\text{C}$), no se observa un desplazamiento significativo de la banda principal (banda 4*) hacia valores de frecuencias menores [24]. Además los espectros presentan las bandas características de los compuestos cristalinos presentes en la ceniza original, las bandas 5* y 6* son atribuidas a los enlaces de vibración Si-O del cuarzo [22], mientras que la banda que aparece hacia 548 cm^{-1} (banda 7*) es característica de la mullita [7]. Se observa también la presencia de una pequeña banda hacia 1445 cm^{-1} que se atribuye a carbonatos [22,23].

En el caso del sistema **FAW365** el espectro muestra una banda principal también muy ancha pero centrada hacia 1100 cm^{-1} junto con dos hombros situados hacia 1164 y 1035 cm^{-1} . La posición de la banda de 1100 cm^{-1} no parece inicialmente corresponder con el gel N-A-S-H, que aparece normalmente hacia valores de frecuencia menores [18,24]. Sin embargo dado que esta es una señal muy ancha considerando que y los diferentes constituyentes de este tipo de materiales (cuarzo, ceniza, mullita, e incluso el silicato sódico que añadimos en la disolución activadora) están basados en silicatos o aluminosilicatos, es realmente muy probable que tengamos solapamiento de bandas [22-24].

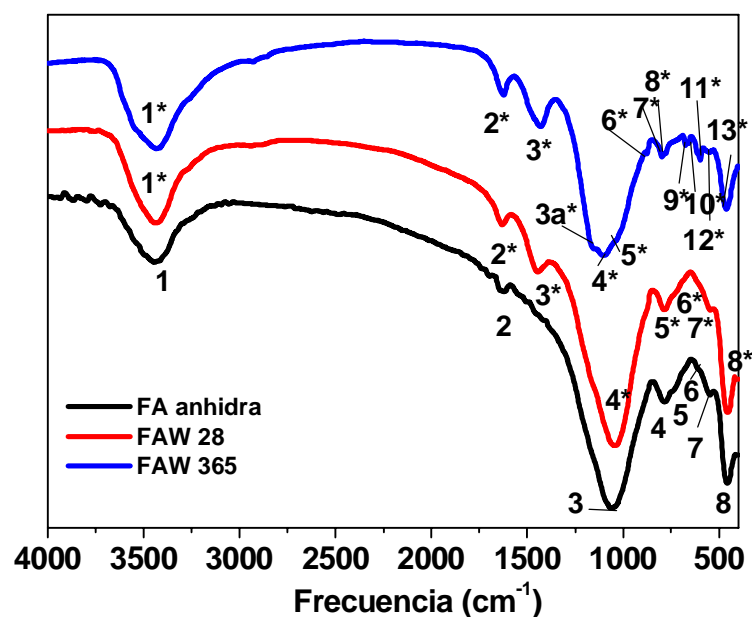


Fig. IV.12 Espectros FTIR correspondientes a la ceniza anhidra (FA) y a la ceniza activada alcalinamente tras 28 y 365 días de activación (FAW28 y FAW365)

La presencia de un hombro hacia 1035 cm^{-1} , ligeramente desplazado con respecto a la ceniza original podría asociarse a la formación de un gel N-A-S-H. Es bien sabido que la sustitución de aluminio por silicio (Al^{3+} por Si^{4+}) implica una reducción en el ángulo de enlace T-O-T que da lugar a un desplazamiento de la señal hacia frecuencias menores por la menor fortaleza de enlace [18]. Si bien, los constituyentes de este tipo de materiales son esencialmente tetraedros de silicio (SiO_4) y de aluminio (AlO_4), y estos presentan vibraciones en zonas comunes y por lo tanto puede existir solapamiento de bandas, lo cual complica la interpretación de resultados.

Las bandas de vibraciones de deformación O-Si-O/O-Al-O que aparecen en torno a los $660\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ (no observables en la muestra anhidra), podrían ser las bandas que permitan justificar la presencia del polímero alcalino formado en la activación alcalina de cenizas (gel N-A-S-H). De nuevo la banda que aparece hacia 547 cm^{-1} , se asocia con el aluminio octaédrico presente en la mullita que no reacciona en estas condiciones.

Tabla IV.8 Asignación de las bandas de vibración de los espectros FA, FAW28 y FAW365

FA		FAW 28		FAW 365		Asignación
B ¹	Frecn ² (cm ⁻¹)	B ¹	Frecn ² (cm ⁻¹)	B ¹	Frecn ² (cm ⁻¹)	
1	3449	1*	3434	1*	3432	ν_{as} O-H (H ₂ O)
2	1621	2*	1629	2*	1632	δ H-O-H (H ₂ O)
-	-	3*	1445	3*	1436	ν_{as} C-O (CO ₃ ²⁻)
-	-	-	-	3a*	1164	ν_{as} Si-O (Q)
-	-	-	-	4*	1100	ν_{as} Si-O
3	1046	4*	1044	5*	1035	ν_{as} T-O (T.Si o Al)
-	-	-	-	6*	873	δ O-C-O (CO ₃ ²⁻)
4	789	5*	786	7*	796	ν_{s} Si-O/ δ O-C-O (CO ₃ ²⁻)
5	764	6*	740	8*	777	ν_{s} Si-O (q)
6	696	-	-	9*	690	δ Si-O (cuarzo)
				10*	660	δ O-Si-O/O-Al-O
				11*	617	δ O-Si-O/O-Al-O
7	556	7*	548	12*	547	ν T-O (mullita)
8	468	8*	460	13*	460	δ O-Si-O

(1): Número de banda (2) Frecuencia de vibración (cm⁻¹); ν : vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación

Las Figuras IV.13 (a) y (b) muestran respectivamente los espectros FTIR de la matriz **MA** hidratada con agua y la matriz **MW** activada alcalinamente. Los espectros se muestran junto con el espectro FTIR de la mezcla anhidra. Así mismo en la Tabla IV.9 se presentan las asignaciones de las frecuencias de vibración de los espectros mostrados en dicha figura.

Si se centra la atención en el sistema hidratado con agua (**MA**, Ver Fig. IV.13 (a)), se observa que tras 28 días de hidratación (**MA28**) la banda principal (banda 4*) sufre un desplazamiento hacia valores de frecuencias menores (de 1050 a 980 cm⁻¹), haciéndose mas intensa y aguda lo cual se asocia con la formación de un gel C-S-H. También se detecta la presencia de un pequeño hombro hacia 3637 cm⁻¹, banda que correspondería a vibraciones de tensión asimétrica O-H de la portlandita [21]. El hecho de emplear agua induce a pensar que se esta produciendo la hidratación normal de los silicatos cálcicos del cemento (alita y belita) para producir portlandita y gel C-S-H. Con el tiempo (**MA365**), se observan ligeros cambios en el espectro FTIR; la banda principal se desplaza de nuevo

hacia valores de frecuencia mayores (1015 cm^{-1}), el hombro correspondiente a la portlandita desaparece y las bandas correspondientes a los carbonatos incrementan mucho su intensidad.

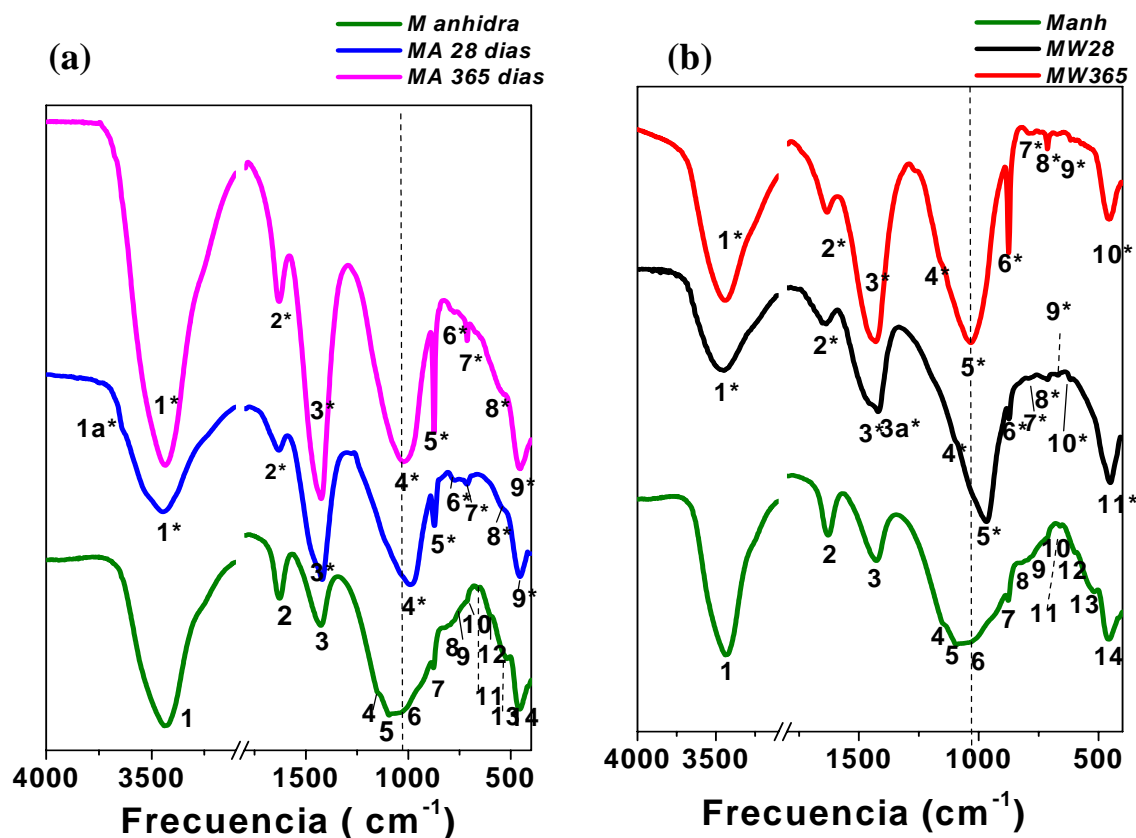


Fig. IV.13 (a) Espectros de FTIR de las matrices *M anhidra* y *MA* a los 28 y 365 días; (b) Espectros de FTIR de las matrices *M anhidra* y *MW* a los 28 y 365 días

El enriquecimiento en silicio del gel podría ocasionar el desplazamiento de la banda hacia valores superiores. Este enriquecimiento en silicio podría ser debido a la carbonatación del gel; la carbonatación de la muestra no solo afecta al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sino que el gel C-S-H, también puede reaccionar con el CO_2 atmosférico carbonatándose, lo que supondría una disminución en su contenido en calcio y por lo tanto un aumento de su contenido en silicio [25-29]. Sin embargo otra posibilidad a considerar es que en estos sistemas se produzca la reacción puzolánica; la portlandita reacciona con los componentes ácidos de la ceniza (sílice y alúmina) para formar silicatos y aluminatos cálcicos hidratados, semejantes a los que se forman en la hidratación del clinker Pórtland [30]. La cinética de los dos tipos de reacciones (hidratación normal y reacción puzolánica) es muy diferente y los geles C-S-H

que se producen en cada una de ellas son distintos en cuanto a composición y microestructura [31-34]. No obstante a esta edad todavía queda una gran cantidad de ceniza sin reaccionar, por lo que la banda T-O estaría constituida realmente de un solapamiento de bandas que se asociarían a los diferentes componentes.

Si ahora centramos la atención en la Fig. IV.13 (b) en los espectros correspondientes a la mezcla activada alcalinamente, se observan importantes diferencias entre los espectros de la matriz activada (*MW*) y la mezcla anhidra (*M*) y a su vez con respecto a las hidratadas con agua. El primer rasgo a destacar y una de las principales diferencias con respecto a los espectros de la mezcla hidratados con agua es que al igual que ocurría en el análisis de este mismo sistema por XRD, no se detecta la presencia de portlandita, banda aguda e intensa que aparece hacia 3640 cm^{-1} .

A la edad de 28 días (*MW28*), se observa que en este caso la banda principal (banda 5*) se hace mas aguda y estrecha a la vez que se desplaza hacia valores de frecuencia inferiores (de 1050 a 970 cm^{-1}). El desplazamiento de esta banda es indicativo de que un gel cementante o incluso una mezcla de geles se está formando como consecuencia de la activación alcalina. La posición de esta banda dependerá en gran medida de la cantidad de material que reaccione. La frecuencia a la que aparece esta banda (970 cm^{-1}) podría ser asignada a las bandas de vibraciones de tensión Si-O de los geles C-S-H [21] ya que la frecuencia de vibración de la banda característica de los geles N-A-S-H suele aparecer a valores de frecuencia mayores (desde 980 a 1000 cm^{-1}) [13]. Pero tenemos que considerar de nuevo que ambos tipos de geles N-A-S-H y C-S-H son de naturaleza silícica y presentan sus vibraciones en las mismas zonas del espectro, por lo tanto debido a la gran amplitud de la banda no es de descartar la posible precipitación simultánea de ambos tipos de geles. La co-precipitación de ambos geles es un hecho probado con anterioridad [35-37]. La banda que se observa hacia 620 cm^{-1} , banda típica de vibraciones de deformación O-Si-O/ O-Al-O, es típica del gel N-A-S-H producto de la activación alcalina de cenizas volantes, por lo tanto podríamos sospechar que en este material se produce la precipitación de este gel, o de un gel similar.

Con respecto al espectro FTIR de este mismo sistema tras un año (*MW365*), se observa que en este caso la banda principal de tensión asimétrica T-O vuelve a sufrir un desplazamiento hacia frecuencias mayores (de 970 a 1030 cm^{-1}). La frecuencia de esta

banda es demasiado alta como para corresponder únicamente a un típico gel C-S-H, por lo tanto podría ser indicativa de que la cantidad de ceniza que ha reaccionado a esta edad (365 días) es mayor que a los 28 días, y de que un gel diferente al C-S-H precipitaría como componente mayoritario.

Tabla IV.9 Asignación de las bandas de vibración de las matrices **M anhidra**, **MA** y **MW**

M anhidro		MW 28		MW365		MA28		MA365		Asignación
B⁽¹⁾	F⁽²⁾	B⁽¹⁾	F⁽²⁾	B⁽¹⁾	F⁽²⁾	B⁽¹⁾	F⁽²⁾	B⁽¹⁾	F⁽²⁾	
-	-	-	-	-	-	1a*	3637	-	-	v_{as} O-H ($Ca(OH)_2$)
1	3439	1*	3445	1*	3437	1*	3445	1*	3433	v_{as} O-H (H_2O)
2	1629	2*	1641	2*	1630	2*	1633	2*	1632	δ H-O-H (H_2O)
3	1426	3*	1445	3*	1428	3*	1418	3*	1429	v_{as} C-O (CO_3^{2-})
-	-	3a*	1419	-	-	-	-	-	-	v_{as} C-O (CO_3^{2-})
4	1150	-	-	4*	1164	-	-	-	-	v_{as} (S-O) (SO_4^{2-})
5	1094	4*	1100	-	-	-	-	-	-	v_{as} (S-O) (SO_4^{2-})
6	1050	-	-	-	-	-	-	-	-	v_{as} Si-O (FA)
-	-	-	-	5*	1031	-	-	4*	1015	v_{as} Si-O
-	-	5*	970	-	-	4*	980	-	-	v_{as} Si-O (C-S-H)
7	878			-	-	-	-	-	-	v_{as} (Si-O) (C_3S)
		6*	874	6*	875	5*	872	5*	869	δ C-O (CO_3^{2-})
8	825	-	-		-	--	-	-	-	δ (Si-O) (C_3S)
9	797	7*	788	7*	785	6*	786	6*	792	v_s Si-O (q, FA)
10	716	8*	716	8*	7126	7*	713	7*	713	v_s Si-O / δ O- C-O (CO_3^{2-})
11	660	9*	669	-	-	-	-	-	-	δ (S-O) (SO_4^{2-})
-	-	10*	620	9*	610	-	-	-	-	δ O-Si-O/Al-O-Si
12	598	-	-	-	-	-	-	-	-	δ (S-O) (SO_4^{2-})
-	-	-	-	-	-	8*	536	8*	535	δ O-Si-O/Al-O-Si
13	519	-	-	-	-		-	-	-	δ SiO_4 (C_3S)
14	456	11*	450	10*	447	9*	455	8*	453	δ Si-O-Si

(1): Número de banda ; (2) Frecuencia de vibración (cm^{-1}) ; v : vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación

IV.4.2.3 Caracterización por SEM/EDX

Puesto que los resultados obtenidos a través del estudio de los diferentes sistemas a través de las técnicas anteriores hacen sospechar de la precipitación de varias clases de geles en los sistemas híbridos, se decidió realizar un estudio más exhaustivo de la microestructura y la composición química de los geles formados.

Para ello se seleccionaron los sistemas de más interés y se sometieron a un examen minucioso por SEM/EDX. Los sistemas analizados fueron los sistemas de referencia constituidos íntegramente por cemento Pórtland y ceniza volante, activados alcalinamente (**OPCW** y **FAW**), y las mezclas de cemento Pórtland y ceniza, tanto la hidratada con agua como la activada alcalinamente (**MA** y **MW**). Los resultados de estos análisis se muestran a continuación.

En las Fig. IV.14 y IV.15 se muestran respectivamente las micrografías correspondientes al sistema de cemento Pórtland activado alcalinamente (**OPCW**) a las edades de 28 y 365 días, junto con sus microanálisis de EDX.

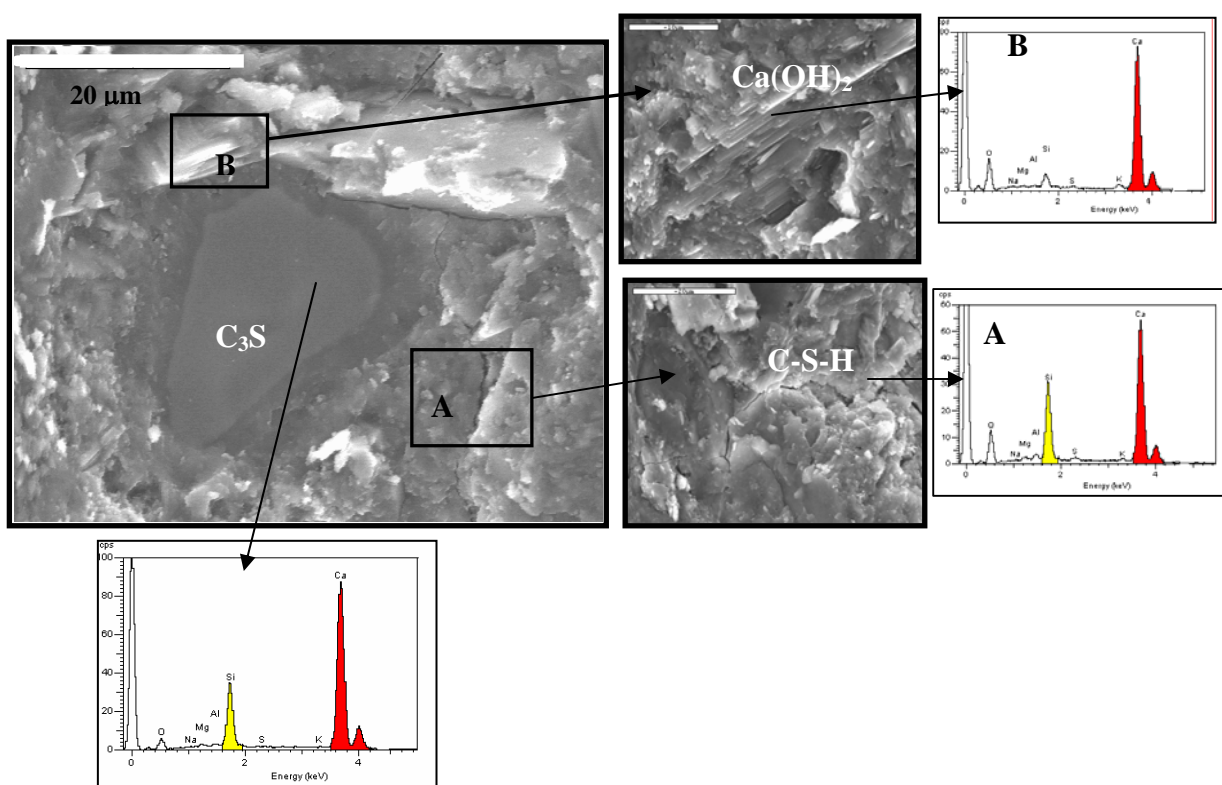


Fig. IV.14 Micrografía del sistema **OPCW** a la edad de 28 días

La observación de la matriz **OPCW** a los 28 días muestra la presencia de diferentes fases (Ver Fig. IV.14). Además de los productos típicos de la hidratación del cemento, gel C-S-H (punto A, con relaciones Ca/Si comprendidas entre 1.7 y 2.2) y portlandita (punto B) se observa la presencia de gran cantidad de fases anhidras (C₃S), hecho que confirma que la *hidratación* del cemento se ve ralentizada cuando se emplea un activador alcalino [16,17].

El gel C-S-H muestra una morfología compacta y una composición mas o menos homogénea a lo largo de las diferentes zonas analizadas. La portlandita presenta la típica morfología en forma de placas descrita anteriormente en la bibliografía [11].

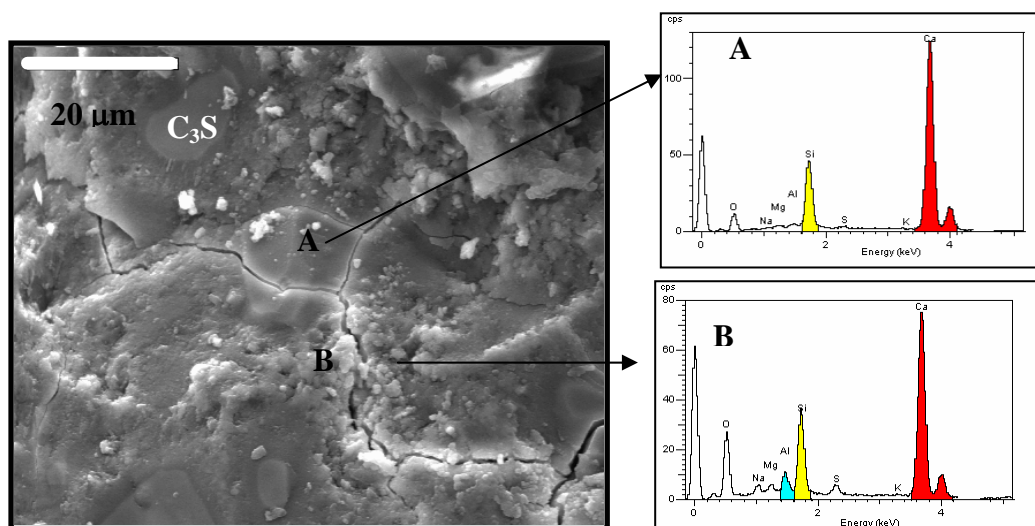


Fig. IV.15 Micrografía del sistema **OPCW** a la edad de **365** días junto con sus análisis por EDX

El sistema OPCW a los 365 días sigue presentando fases anhidras (C_3S) (Ver Fig. IV. 15), hecho que ratifica la ralentización de su reacción de hidratación cuando se emplea disoluciones alcalinas. Se detecta la formación de geles C-S-H con unas reacciones Ca/Si comprendidas entre 1.8 y 2.4, (ligeramente mas ricas en calcio que las analizadas a la edad de 28 días) y una cierta cantidad de gel C-S-H que incorpora pequeñas cantidades de aluminio en su composición ($Ca/Si=2.4$ y $Si/Al= 2.19$) (punto B, Ver Fig. IV.15). En ningún caso se observa la presencia de sodio, si bien debemos considerar que el análisis de este elemento a través de esta técnica es complicado, ya que este elemento es muy volátil bajo el haz de electrones.

El otro material control constituido íntegramente por ceniza (**FW**) fue también analizado por SEM/EDX. En el sistema de ceniza activada alcalinamente (**FW**) tanto a las edades de 28 como de 365 días se observa una gran cantidad de ceniza sin reaccionar. A modo de ejemplo la Fig. IV.16 muestra una micrografía de la matriz FW a la edad de 365 días. La cantidad precipitada de gel N-A-S-H (silicoaluminato sódico hidratado, con relaciones Si/Al entre 1.76 y 1.97) es baja. No se detecta la presencia de compuestos de naturaleza

zeolítica, típicamente encontrados como productos secundarios en la activación de este tipo de sistemas cuando se emplean temperaturas de curado moderadamente elevadas (70-85° C) [18, 20,38-40].

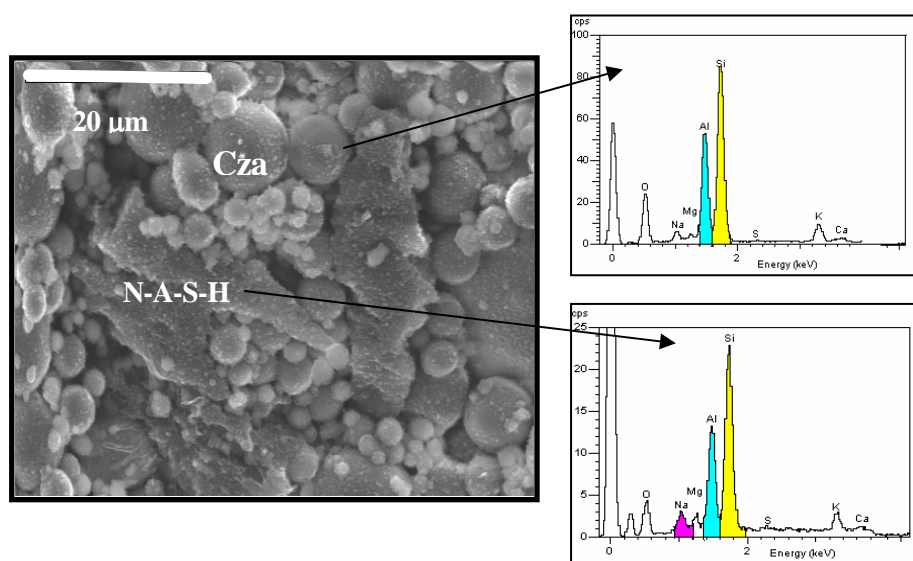


Fig. IV.16 Micrografía del sistema FAW a la edad de 365 días junto con sus análisis por EDX

Finalmente se analizó la composición y la microestructura de las **mezclas cementantes ceniza/cemento en proporción 70/30**, tanto hidratadas con agua (**MA**) como activadas alcalinamente a temperatura ambiente (**MW**).

El análisis del sistema **MA** a la edad de 28 días revela la presencia de una gran cantidad de ceniza sin reaccionar, el producto de reacción está mayoritariamente formado es un gel C-S-H procedente de la hidratación normal del cemento. Sin embargo a la edad de 365 días se observan ciertas diferencias, (Ver Fig. IV. 17).

Tras un año de hidratación el contenido de ceniza volante sigue siendo elevado, si bien no se detectaron fases anhidras características del cemento Pórtland. El análisis de los productos de reacción en este caso revela la presencia de diferentes clases de geles; la zona mas oscura (A) correspondería a un gel C-S-H que incorpora muy poco aluminio en su composición (gel C-(A)-S-H, Fig. IV.17) y la zona más clara que correspondería a un gel con una composición química más rica en silicio y aluminio que el anterior y mas pobre en calcio (punto B, gel (C)-A-S-H). Como consecuencia de la hidratación del cemento que

forma parte de la mezcla se produce un gel C-S-H con unas relaciones Ca/Si medias de 1.7 ± 0.4 y Si/Al 1.8 ± 0.5 (Geles C-A-S-H); en el caso del otro gel (C)-A-S-H, se podría pensar que podría producirse por la reacción puzolánica [30].

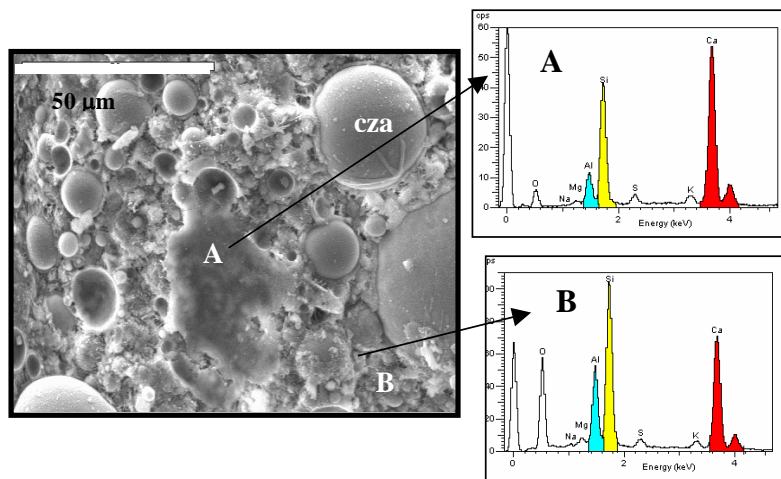


Fig. IV.17 Micrografía del sistema MA a la edad de 365 días junto con los análisis por EDX de los diferentes geles

Finalmente el sistema híbrido ceniza /cemento (70/30) activado alcalinamente (MW) fue analizado a las edades de 2, 28 y 365 días con el fin de incidir meticulosamente en el estudio de la posibilidad de precipitación conjunta de ambos geles (C-S-H y N-A-S-H) y en este caso determinar sus rangos de composición química.

En la Fig. IV. 18 se presentan dos micrografías (junto con los microanálisis por EDX) del sistema MW a la edad de 2 días. En líneas generales, a esta temprana edad se detecta un elevado contenido de ceniza volante sin reaccionar y fases anhidras típicas del cemento Pórtland. No se detecta la presencia de placas de portlandita ni de compuestos de naturaleza zeolítica.

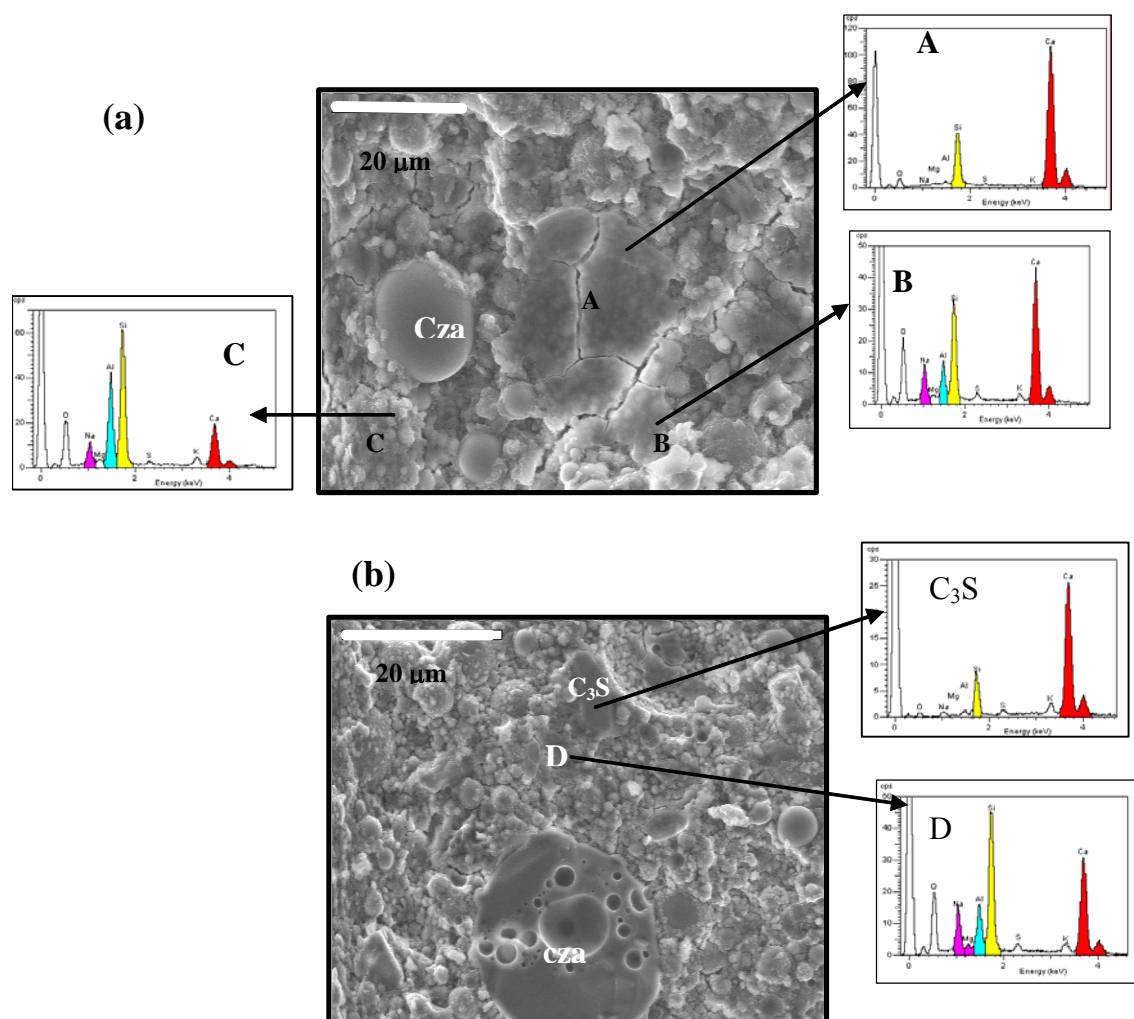


Fig. IV.18 Micrografía del sistema MW a la edad de 2 días (a) Geles C-S-H (punto A) ; C-(N,A)-S-H (punto B); y (N,C)-A-S-H (punto C) junto con sus microanálisis por EDX; (b) Presencia de cenosferas de ceniza, C₃S y gel de silicoaluminato sódico cálcico ((N,C)-A-S-H, (punto D).

La observación minuciosa del sistema MW a la edad de 2 días nos permite distinguir entre diferentes tipos de geles (Ver Fig. IV.18): (a) se detecta la presencia de un típico gel C-S-H (punto A) procedente de la hidratación del cemento Pórtland que presenta una morfología compacta y una relación Ca/Si=2.6 (valor ligeramente superior a los encontrados en la hidratación de una pasta de cemento Pórtland con agua); (b) geles C-S-H que incorporan pequeñas cantidades de aluminio y sodio en su composición (gel C-(N,A)-S-H) (punto B, Ca/Si=1.16, Si/Al=2.83, Ver Fig. IV.18) con una morfología similar al gel anterior; (c) un último gel (punto C) con una morfología globular, cuya composición

química esta basada en silicio, aluminio, calcio y sodio: gel (N,C)-A-S-H, Ver microanálisis C, Fig. IV.18 (a), con relaciones $\text{Ca/Si} = 0.28$ y $\text{Si/Al} = 1.69$, que podría corresponder a un gel N-A-S-H que ha incorporado una pequeña cantidad de calcio en su composición.

En la Fig. IV.18 (b) se muestra otra micrografía de la misma matriz en la cual se identifica la presencia de fases anhidras originales del cemento Pórtland (C_3S , $\text{Ca/Si} = 3.03$). Además junto con el gel C-S-H, gel mayoritariamente formado, se observa de nuevo la presencia de un gel de silicoaluminato sódico cálcico de composición variable (punto D, gel (N-C)-A-S-H.)

En la Fig. IV. 19 se muestra el mismo sistema (MW) a la edad de 28 días. A esta edad el grado de reacción de las cenizas volantes es aún bajo, se observa la presencia de una gran cantidad de cenizas sin reaccionar. Al igual que en el material hidratado, a los dos días, se detecta de nuevo la formación de dos tipos de geles; un gel C-S-H que incorpora aluminio en su composición (Punto A; $\text{Ca/Si} = 1.16$; $\text{Si/Al} = 6.07$, mas rico en silicio que a la edad de 2 días) y un gel con una composición química basada en silicio, aluminio, calcio y sodio (gel (N,C)-A-S-H, Punto B; $\text{Ca/Si} = 0.48$; $\text{Si/Al} = 2.68$), si bien el contenido en calcio de este gel aumenta ligeramente con respecto al mismo gel a la edad de 2 días. Tampoco se detecta la presencia de placas de portlandita.

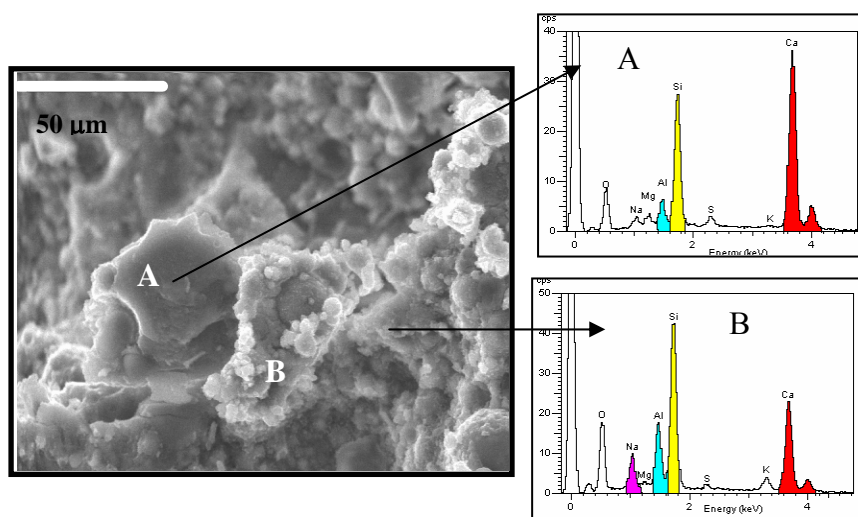


Fig. IV.19 Micrografía del sistema MW a la edad de 28 días junto con sus análisis por EDX

Finalmente la muestra **MW** fue analizada a la edad de 365 días. En la Fig. IV.20 se presenta una micrografía del sistema MW junto con sus correspondientes análisis por EDX. De nuevo se detecta la presencia de cenizas volantes sin activar e incluso algún resto de silicato tricálcico procedente del cemento anhidro.

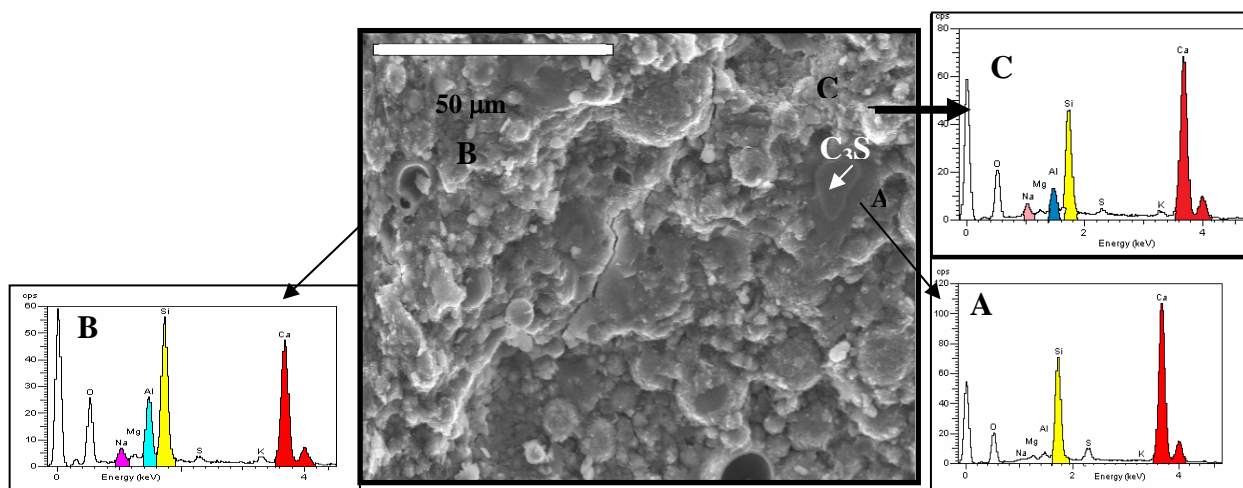


Fig. IV.20 Micrografía del sistema **MW** a la edad de **365** días junto con sus análisis por EDX

Al igual que para edades mas tempranas se observan varios tipos de geles; **(a)** geles C-S-H (Punto **A**); **(b)** geles C-S-H que incorporan aluminio en su composición (gel C-(A)-S-H, Punto **B**), con relaciones Ca/Si entre 0.9 y 1.35, y Al/Ca entre 0.1 y 0.4, (estos geles son mas abundantes que los anteriores) **(c)** y de nuevo un gel de silicoaluminato cálcico sódico (punto **C**), gel (N,C)-A-S-H. La composición química de este último tipo de geles varia con el tiempo de reacción, de manera que, como norma general, aumenta su contenido en calcio en detrimento del contenido en sodio (Ca/Si= 0.78; Si/Al= 2.30, Ver microanálisis B, Fig. IV. 20).

Si representamos la relación Al/Ca frente a la Ca/Si de los diferentes puntos analizados en los sistemas mezcla (tanto hidratados con agua como los activados alcalinamente) se deduce la presencia de tres zonas diferenciadas (Ver Fig. IV.21). La zona a lo largo de la línea Ca/Si correspondería con los microanálisis de los silicatos anhidros del cemento y del gel C-S-H. Una segunda zona que podría corresponder con geles C-S-H que incorporan pequeñas cantidades de aluminio en su composición (C-(A)-S-H) y un tercer

grupo de geles (con relaciones Al/Ca superiores a 0.4 y Ca/Si entre 0.5 y 1), que corresponderían con geles (N-C)-A-S-H (silicoaluminatos cálcicos sódicos) de composición variable.

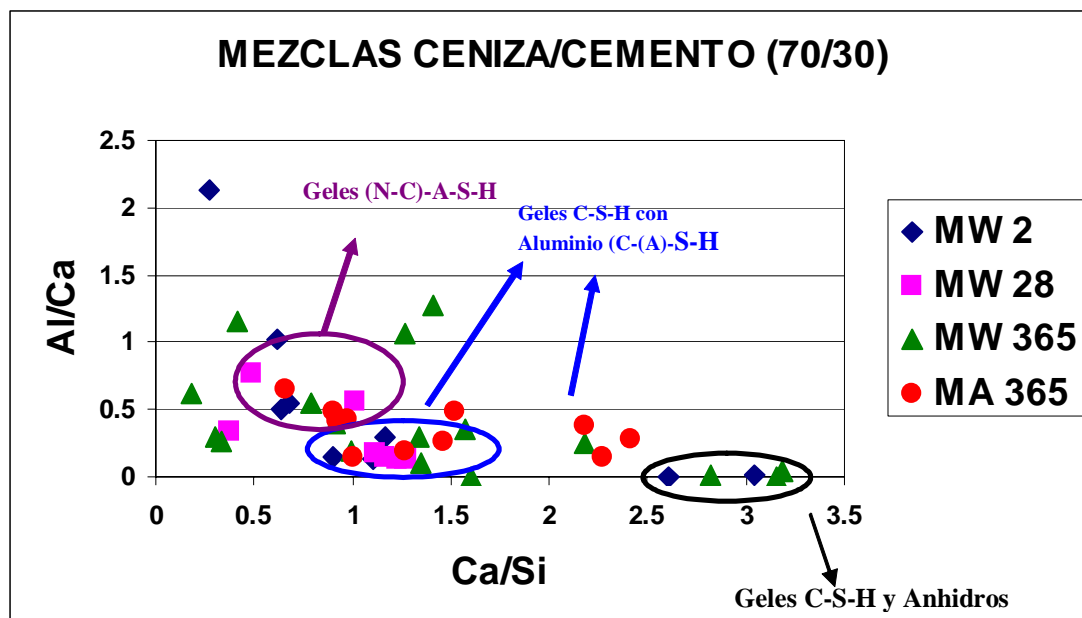


Fig. IV.21 Relaciones Al/Ca frente a Ca/Si medida en diferentes puntos de los sistemas **MA** (mezcla Ceniza / cemento hidratada con agua) y **MW** (mezcla Ceniza / cemento activada alcalinamente)

Para poder realizar una representación más real de la composición química de las diferentes fases encontradas en los sistemas estudiados (**OPCW**, **FAW**, **MA** y **MW**) deberíamos considerar los diferentes óxidos Na_2O , Al_2O_3 , CaO y SiO_2 que constituyen estas fases. Puesto que las representaciones en sistemas cuaternarios son muy complicadas se puede hacer una aproximación y representar en un diagrama ternario los porcentajes de los principales elementos Ca, Si y Al que constituyen los geles. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. IV.22.

Si se centra la atención en la Fig. IV.22 tanto los silicatos anhidros del cemento como los geles C-S-H y la portlandita aparecen a lo largo de la línea Ca-Si. La presencia de estas fases se detecta principalmente en los sistemas de cemento activado alcalinamente (**OPCW**). A lo largo de la línea Si-Al se situarían las fases correspondientes a los geles N-A-S-H.

Sin embargo, la mayoría de los puntos se concentra en dos zonas del interior del diagrama (sistemas MA y MW) (Ver Fig. IV.22), una primera nube de puntos que se asignaría a geles C-S-H que incorporan aluminio en su composición (C-(A)-S-H) y una segunda nube que correspondería con geles (N,C)-A-S-H (ambos geles de composición variable).

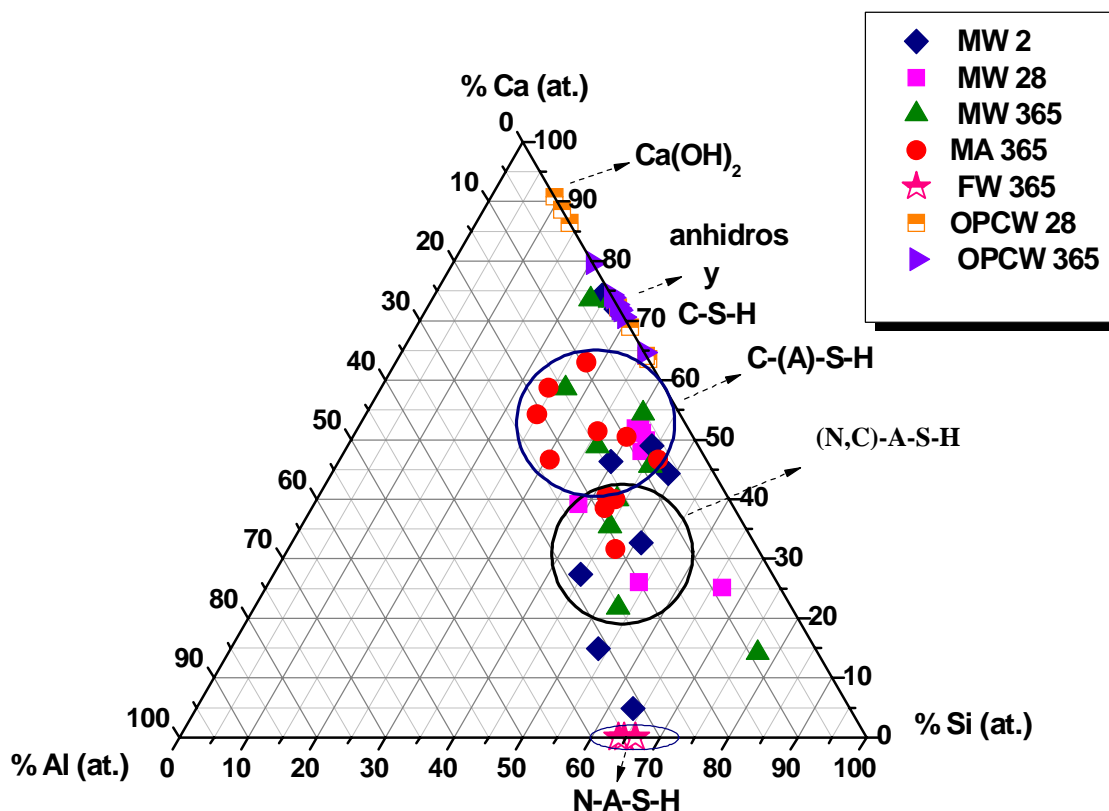


Fig. IV.22 Diagrama ternario Ca-Al-Si de las diferentes fases encontradas en el análisis por SEM de los sistemas objeto de estudio.

A partir de estos resultados se deduce que la precipitación de dos tipos de geles diferentes en los sistemas ceniza/cemento no solo es posible sino que parece bastante probable. Si nos centramos en las mezclas hidratadas con agua, las únicas posibles reacciones serían la de hidratación normal del cemento (para formar gel C-S-H y portlandita) y la reacción puzolánica entre la ceniza volante y la portlandita. Los geles formados por reacción puzolánica presentan contenidos de silicio mayores e incorporan más aluminio que los geles C-S-H derivados de la hidratación de los silicatos tricálcicos.

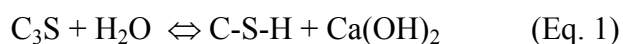
Sin embargo en los sistemas híbridos activados alcalinamente el proceso de reacción es algo diferente; además del gel C-S-H típico de la *hidratación* del cemento (gel que en la mayoría de los casos incorpora pequeñas cantidades de aluminio) precipita un gel (N,C)-A-S-H, (silicoaluminato cálcico sódico) de composición variable y de estructura tridimensional. Durante las primeras etapas de reacción (2 días) parece que este gel fuera un gel N-A-S-H que ha incorporado pequeñas cantidades de calcio en su composición, elemento que con el tiempo aumenta en contenido en detrimento del sodio. Pero, dado que en el sistema estamos empleando como activador alcalino una disolución que incorpora sílice soluble en su composición ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.5$) no hay que descartar la hipótesis de que parte de este gel que se forma a edades iniciales sea consecuencia de la reacción entre la sílice soluble, la portlandita y el aluminio procedente de la ceniza.

IV. 5 DISCUSION

IV. 5.1 EVALUACIÓN MECÁNICA DE LOS SISTEMAS HÍBRIDOS CENIZA-CEMENTO

Como se mostró en la Fig. IV.7, los sistemas constituidos por 100 % Cemento Pórtland e hidratados con agua son los que presentan mejores valores de resistencias mecánicas, seguidos de los sistemas OPC activados alcalinamente. En los sistemas hidratados de la forma tradicional, las fases anhidras reaccionan con el agua para formar portlandita y gel C-S-H (principal responsable del comportamiento mecánico); la presencia de ambos productos ha sido comprobada por diferentes técnicas (XRD, FTIR, SEM...). Sin embargo en el caso del cemento Pórtland activado alcalinamente se observa que la reacción de hidratación de las fases anhidras (C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3A y fase intersticial) se ve ralentizada (hecho comprobado a través de los resultados de XRD, Fig. IV.8). Esta ralentización puede obedecer a varias razones:

La reacción normal de hidratación del C_3S atendería a la ecuación 1, en la cual se produce gel C-S-H y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [11].

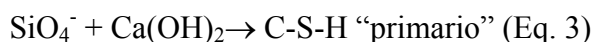


Pero este proceso en medios alcalinos se ve retardado por el efecto del ión común; cuando se incrementa la concentración de iones hidroxilo (OH^-) en el sistema, el equilibrio de la reacción de hidratación se desplaza hacia el lado izquierdo de la ecuación impidiendo la evolución normal de la hidratación [26]. Obviamente, conforme aumenta la alcalinidad de la disolución, el grado de hidratación de los silicatos anhidros disminuye y por lo tanto el desarrollo mecánico de las pastas decrece [26].

Por otro lado debemos considerar que el activador alcalino no solo contiene NaOH 12.5 M, si no que también incorpora sílice soluble al sistema en forma de silicato sódico , encontrándonos en la situación representada en la ecuación 2, donde de nuevo se manifestaría el efecto del ion común que se traduce en una reducción en la solubilidad del C_3S :



Otra posibilidad a considerar en estos sistemas que presentan sílice soluble adicional es la reacción directa entre la portlandita y la sílice soluble añadida en el activador alcalino para formar un gel C-S-H “primario” (Ver Ecuación 3)



C. Shi y colaboradores [41], en un estudio calorimétrico de la hidratación de cementos con escorias y activados alcalinamente con silicatos solubles, encuentran la formación de este gel *C-S-H “primario”* producto de reacción entre los SiO_4^- procedentes del Na_2SiO_3 y los iones calcio (Ca^{2+}) disueltos en los granos de escoria. Fernández-Jiménez en un estudio de cementos de escorias activadas alcalinamente [42], encontró también la formación del mismo gel. En definitiva, a primeras edades de reacción (2 días) el responsable del desarrollo mecánico- resistente de la matriz OPCW podría ser a este gel C-S-H “primario”, gel que no se formaría en el sistema OPCA por la ausencia de sílice soluble.

Las resistencias mecánicas más bajas observables en la totalidad de los sistemas estudiados se atribuyen a la matriz íntegramente constituida por ceniza activada

alcalinamente (el sistema constituido íntegramente por ceniza³ e hidratado con agua no endurece debido a su falta de capacidad hidráulica). El hecho de que este sistema presente los menores valores de resistencias mecánicas es debido a que a temperatura ambiente, la cantidad de ceniza que se disuelve es escasa (como se observa en la Fig. V.16) y por lo tanto la cantidad de gel N-A-S-H que precipita (principal responsable de las resistencias mecánicas en los cementos alcalinos) es muy baja. En la activación alcalina de la ceniza volante la temperatura juega un papel primordial actuando como promotora de las reacciones que conducen a la precipitación del gel N-A-S-H [18,40,43]. Cuando la temperatura de reacción aumenta el desarrollo mecánico se acelera [18].

Los sistemas híbridos ceniza / cemento presentan valores de resistencias mecánicas intermedios (Ver Fig. IV.7). Si consideramos el sistema constituido por la mezcla ceniza / cemento e hidratado con agua (**MA**), las resistencias iniciales (a los 2 días) son debidas a la precipitación del gel C-S-H procedente de la hidratación normal de los silicatos cálcicos del cemento, (cuya presencia ha sido confirmada por FTIR, Ver Fig. IV.13 (a)), mientras que a largas edades las resistencias aumentarían no solo por el mayor grado de hidratación de los silicatos anhidros para producir mas gel, sino también por la reacción puzolánica de la ceniza con la portlandita, que genera un gel C-S-H adicional (ver Fig. IV.17).

El sistema activado alcalinamente (**MW**), a la edad de 2 días presenta unas resistencias mecánicas ligeramente menores que las del mismo sistema hidratado con agua. Si consideramos la información suministrada por FTIR (Ver Fig. IV.13 (b)) en donde se identifica la presencia de una banda situada a 970 cm^{-1} se podría pensar que en este caso las resistencias mecánicas son principalmente debidas a la precipitación de un gel C-S-H. De nuevo, puesto que en este sistema contiene sílice soluble se podría considerar que este gel C-S-H podría ser la suma de un gel C-S-H “primario” y de un gel C-S-H “normal” procedente de la hidratación de los silicatos cálcicos. Sin embargo a las edades de 28 y 365 días las resistencias mecánicas que desarrollan las mezclas son mayores que las que presenta el sistema hidratado con agua. Se podría plantear la hipótesis de que el calor desprendido en la hidratación del cemento Pórtland pueda ser empleado para acelerar la disolución de la ceniza y generar la precipitación de un gel tipo N-A-S-H, gel que

³ La ceniza volante tipo F es una ceniza de naturaleza silícica y no tienen comportamiento hidráulico y por lo tanto no endurece

coexistiría junto con el gel C-S-H. Ambos geles serían los responsables del desarrollo mecánico-resistente de estas matrices.

Sin embargo, hay que descartar la formación de geles C-S-H y N-A-S-H puros. La coexistencia en el medio de diferentes tipos de iones procedentes de diversas fuentes (calcio y sílice del cemento Pórtland, sodio y sílice del activador alcalino, y sílice y alúmina de la ceniza) justificaría la formación de geles de composición variable.

IV.5.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS FORMADOS Y SUS COMPOSICIONES QUÍMICAS

A lo largo de este capítulo se ha establecido que tanto en los procesos de hidratación como en los procesos de activación alcalina a temperatura ambiente se dan reacciones químicas diferentes, las cuales condicionan el tipo y las características químicas del producto formado.

Por lo tanto, en adelante se discutirá las diferencias encontradas entre ambas clases de sistemas desde dos puntos de vista:

- Desde el punto de vista estrictamente químico
- Desde el punto de vista del tipo de producto formado (composición y microestructura)

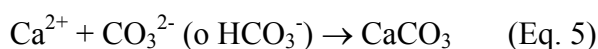
❖ Diferencias en las reacciones químicas producidas en la hidratación y activación alcalina a temperatura ambiente

El empleo de disoluciones alcalinas como vehículos de hidratación entraña ciertas diferencias con respecto a la hidratación normal de un cemento Pórtland. Hasta ahora ha quedado claro que en medios alcalinos las reacciones del cemento Pórtland se ralentizan. La adición de sílice soluble, junto con el elevado contenido de OH^- provocan un efecto de ión común desplazando el equilibrio de las reacciones normales de hidratación hacia la izquierda (Ver ecuaciones 1 y 2) aminorando el grado de hidratación de los silicatos anhidros del cemento.

Pero además el elevado contenido alcalino del sistema está íntimamente ligado con otra reacción química, la carbonatación. En la bibliografía se encuentran múltiples trabajos en los cuales se especifica que la carbonatación de los cementos y hormigones aumenta con el contenido alcalino [25-29]. La carbonatación está controlada en gran medida por el valor del pH. A valores de pH alcalinos la especie disponible en disolución son los iones CO_3^{2-} (Ver Fig. IV.23 [44]). En presencia de agua la carbonatación del hormigón atiende a la siguiente reacción (ecuación 4)



La ecuación 4 también puede ser expresada de la siguiente forma:



En nuestras matrices los posibles carbonatos que se pueden formar han de ser sódicos o cálcicos. Como la solubilidad del Na_2CO_3 es del orden de 4500 veces mayor que la de los carbonatos cálcicos [45] y estos últimos raramente se disolverán en medios elevadamente alcalinos, el CaCO_3 precipita como fase sólida. La concentración de calcio en solución disminuirá como consecuencia de la precipitación de esta fase [26,27].

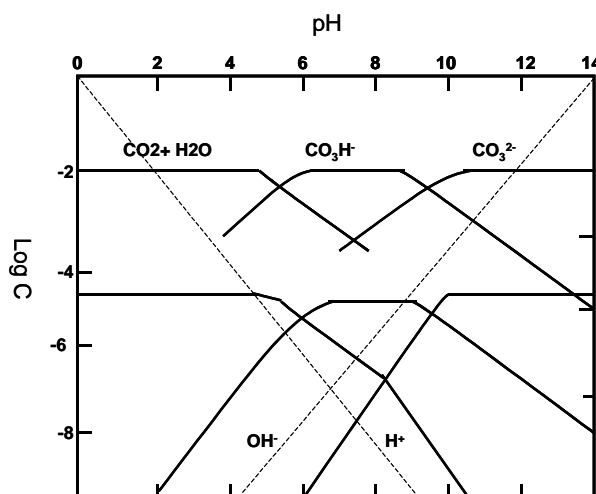


Fig. IV. 23 Diagrama de “Log C frente al pH” del $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Modificado de la Ref. [44])

En estos sistemas la especie más susceptible de sufrir carbonatación es la portlandita. Por lo tanto, una explicación plausible para el efecto observado en los sistemas híbridos activados alcalinamente, en los cuales no se observa la precipitación de la portlandita podría deberse a la carbonatación de experimentan las pastas.

Pero el elevado contenido alcalino no solo está íntimamente ligado con la carbonatación, sino que condiciona de gran manera la solubilidad de diferentes elementos, entre ellos el calcio. La formación de la portlandita atiende a la ecuación 6 [44] donde el calcio reacciona a valores de pH básicos (superiores a 12 [44]) con los OH⁻ del medio para formar esta fase. El aumento en la concentración de OH⁻ produce un efecto de ión común reduciéndose la solubilidad del calcio



La disolución existente en el interior de los poros del cemento podría ser descrita como una disolución constituida por diferentes iones, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, y iones OH⁻, donde la solubilidad de la portlandita controla la concentración de iones Ca²⁺. La solubilidad de esta fase en agua es de 5 mmol/l, sin embargo existen escasas publicaciones de datos de solubilidad de la portlandita en KOH o NaOH. Pero los datos disponibles [46-48] coinciden en que la concentración de calcio de la portlandita desciende de manera exponencial con el aumento en la concentración alcalina. Por lo tanto una menor disponibilidad de iones calcio se vería traducida en un descenso en la cantidad de portlandita precipitada, y la que precipita se carbonataría fácilmente.

Sin embargo no debemos descartar que la ausencia de portlandita en los sistemas híbridos activados alcalinamente se deba a otros dos factores:

- La formación de un gel C-S-H primario, consecuencia de la reacción directa entre la portlandita y la sílice soluble del medio [41-42].
- El efecto de la dilución, es decir, puesto que la cantidad de cemento empleada es muy baja (30 %) esto condicionará la cantidad de producto formado.

❖ **Tipos y características de los diferentes productos formados**

La microscopía electrónica de barrido empleada en el análisis de estos complicados sistemas es posiblemente la herramienta que mejor ha permitido identificar la formación de diferentes tipos de geles así como determinar la composición química de los mismos (los rangos de composición química en los que se mueven los diferentes geles que precipitan dependerá en gran medida de la proporción de los materiales de partida y del tipo de disolución empleada).

En los **sistemas constituidos íntegramente por cemento Pórtland y activados alcalinamente (OPCW)**, se distingue como principal producto de reacción un gel C-S-H. Las relaciones Ca/Si determinadas en los geles C-S-H presentan valores medios entre 2.2 y 2.4. Estos valores si bien son ligeramente altos, se encuentran dentro de los rangos típicos de la hidratación normal de un cemento comercial que están entre 0.7 y 2.3 [33,34]. También se observa que estos geles C-S-H pueden incorporar determinadas proporciones de aluminio en su composición, lo cual concuerda con los datos presentados por otros autores en la bibliografía [49-55]. Como fase secundaria precipita la portlandita, si bien el contenido encontrado de esta en el sistema se ve ampliamente reducido en comparación al detectado en un sistema tradicional hidratado con agua [11].

En los sistemas de ceniza activada alcalinamente (FAW) el principal producto de reacción es un gel N-A-S-H. La pequeña cantidad de gel N-A-S-H que precipita también posee unas relaciones Si/Al similares a las descritas en la bibliografía para los geles derivados de la activación alcalina de ceniza volante [18, 19, 38, 39, 43, 56]. Estos valores que varían normalmente en el rango de 1.4 a 2.3, si bien es conocido en la activación de las cenizas los geles obtenidos durante las primeras etapas de reacción son ricos en aluminio y con el tiempo se enriquecen en silicio [56]. En nuestro sistema las relaciones Si/Al varían de 1.8 a 1.97, con lo cual estaríamos dentro del intervalo observado para los geles N-A-S-H derivados de la activación alcalina de las cenizas. La activación alcalina de la ceniza a temperatura ambiente limita la cantidad de gel formado, pero no afecta significativamente a la composición química del mismo. No se detecta la presencia de productos secundarios de reacción de naturaleza zeolítica.

Sin embargo en los **sistemas constituidos por mezclas ceniza / cemento**, los productos obtenidos son ligeramente diferentes a los observados en los sistemas anteriores. **En el caso del sistema hidratado con agua (MA)**, el principal producto de reacción es el gel C-S-H procedente de la hidratación normal del cemento Pórtland, si bien, a largas edades se detecta la presencia de otro gel C-S- H algo más rico en silicio. Una posible explicación para la formación de este producto podría encontrarse en la carbonatación que sufren las pastas; no solo el Ca(OH)_2 reacciona con el CO_2 atmosférico carbonatándose, si no que el gel C-S-H también se carbonata lo que supondría una disminución en el contenido de calcio de dicho gel y un aumento de su relación Si/Ca [25-29]. Sin embargo una carbonatación del gel C-S-H supondría una degradación del mismo lo cual se traduciría en un descenso en los valores de las resistencias mecánicas con el tiempo, descenso que no observamos (Ver Fig. IV. 7) en nuestro sistema. Por lo tanto, si se consideran los elevados porcentajes de aluminio detectados en dicho gel se deduce que este gel C-S-H es probablemente un producto de la reacción puzolánica [30].

El aluminio que normalmente entra en la estructura del gel C-S-H puede inducir cambios en las propiedades del mismo [52]. A pesar de que existen numerosos estudios orientados a la interpretación de la sustitución Al/Si en el gel C-S-H, la localización exacta del aluminio en la estructura no ha sido todavía bien definida. Kalouseck [49] sugiere que la entrada de aluminio en el gel ocurre por la sustitución de aluminio en posiciones tetraédricas puente. Sin embargo existen otros autores como Komarneni [50] que sugieren que el aluminio puede presentar ambas coordinaciones tetraédricas y octaédrica y que la relación $\text{Al}_\text{O}/\text{Al}_\text{T}$ incrementa con el aumento de la relación $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$. La precipitación de un gel C-S-H con aluminio sustituido (denotado como C-(A)-S-H) suele implicar la presencia de otras fases aluminicas lo cual puede confundir la interpretación de los resultados. En un trabajo reciente, Chen y colaboradores [51] sintetizaron un gel C-S-H libre de la presencia de otras fases y calcularon la máxima sustitución de aluminio por silicio en el gel concluyendo que dicho máximo se correspondía a un ratio $\text{Al/Si}=0.18$. En nuestro caso en particular, no se detecta la formación de aluminatos junto con el gel y los valores calculados de Al/Si son mayores, sin embargo debemos considerar que Chen estableció estos valores en geles sintéticos mientras que nosotros estamos trabajando en sistemas reales. El porcentaje establecido de máxima substitución de aluminio en una pasta de cemento se sitúa en torno a un 5 % [11,50], de nuevo para algunos de los análisis

realizados en esta investigación se supera este valor, sin embargo se ha de tener en cuenta que en nuestros sistemas estamos incorporando unos contenidos de ceniza volante muy elevados (70%) y por lo tanto la cantidad de aluminio disponible es muy alta.

En las mezclas **híbridas activadas alcalinamente a temperatura ambiente** el sistema es más complejo. La co-precipitación de diferentes tipos de geles en nuestros sistemas híbridos (70 % ceniza / 30 %) ha sido puesta de manifiesto tras la interpretación de los resultados obtenidos por diferentes técnicas. Hecho que además concuerda con la coexistencia de diferentes geles probada en trabajos previos [35-37]. El estudio de las matrices cementantes a través de FTIR y XRD es complicado, ya que tanto los posibles productos de reacción, geles C-S-H y geles N-A-S-H, como las materias primas originales (ceniza y cemento) son silicatos o aluminatos y por lo tanto el solapamiento de las bandas es casi inevitable. Sin embargo las modificaciones que sufren los espectros FTIR de estos geles con respecto a los espectros de las fases anhidras inducen a pensar que la precipitación de diferentes geles no solo es posible sino muy probable.

Los principales productos de reacción obtenidos (detectados como tal a través del análisis de las matrices por SEM/EDX) en estos sistemas son dos geles de composición y microestructura muy diferentes. Por un lado, al igual que en los sistemas híbridos hidratados con agua, se observa la precipitación de un gel C-S-H que puede incorporar aluminio e incluso sodio en su composición (de estructura lineal tipo “Dreierketten”). La otra fase observada se trata de un gel con una composición química basada en silicio, aluminio, calcio y sodio, que a primeras edades se asemeja mucho a un silicoaluminato alcalino (N-A-S-H) que incorpora pequeñas cantidades de calcio en su composición (Ver, Fig. IV.18) y que con el tiempo deriva en un silicoaluminato alcalino de elevado contenido en calcio (gel (N-C)-A-S-H) pero que mantiene la estructura tridimensional.

En los últimos años, numerosos estudios han sido llevados a cabo en temas de activación alcalina de mezclas de diferentes aluminosilicatos en presencia de una fuente de calcio. En este sentido los productos de reacción obtenidos dependerán en gran medida del tipo de materia prima empleada y de las condiciones en la que se lleva a cabo la activación (tipo de activador y empleo de temperatura). Así, por ejemplo Cabrera y colaboradores [56,57] en estudios con metacaolín encontraron que la activación de este aluminosilicato en presencia de hidróxido cálcico provocaba una rápida formación de gel C-S-H, de

strätlingita (C_2ASH_8) y de tetraaluminato cálcico (C_4AH_{13}). Alonso y Palomo [35] demostraron también que en condiciones de elevada alcalinidad, el metacaolín en presencia de hidróxido cálcico permitía la formación de un aluminosilicato sódico amorfo y gel C-S-H como producto secundario de reacción. Los resultados observados en nuestros sistemas se acercan más a lo encontrado por estos últimos autores, si bien el aluminosilicato detectado en nuestro caso incorporaría ambos cationes, sodio y calcio en su composición.

Yip y colaboradores [36] también demuestran la coexistencia de dos geles en mezclas de metacaolín y escorias activadas alcalinamente, un gel C-S-H que incorpora pequeñas cantidades de aluminio y sodio en su composición y un gel de geopolímero que incorpora calcio en su composición, de nuevo los geles encontrados por estos autores poseen muchas semejanzas con los obtenidos en nuestros sistemas. Fernández-Jiménez y colaboradores también demuestran la coexistencia de los dos geles, C-S-H y N-A-S-H, en sistemas mezcla de ceniza volante y clínker de cemento Pórtland activados alcalinamente [37].

La naturaleza del producto resultante de la activación alcalina de los aluminosilicatos en presencia de calcio depende de múltiples factores tales como la composición elemental, la mineralogía, las propiedades físicas (tamaño de partícula) tanto de la fuente de calcio como de la de los aluminosilicatos, la alcalinidad del medio, la naturaleza del metal alcalino soluble presente, y las condiciones de curado [24,56-59]. Yip y colaboradores proponen los siguientes posibles productos de reacción cuando el calcio se añade a los sistemas geopoliméricos [36] (Ver Fig. IV.24).

En nuestro caso, como hemos mencionado previamente, la activación alcalina a temperatura ambiente de las mezclas ceniza/ cemento produce la formación de dos productos diferentes. Por un lado precipita un silicato cálcico hidratado con relaciones Ca/Si en el intervalo de 0.9 a 1.35 que puede incorporar cationes aluminio o incluso sodio en su composición (C-(A)-S-H, Ver Fig. IV.20) y por otro lado un silicoaluminato alcalino que con el tiempo incorpora una elevada proporción de calcio ((N,C)-A-S-H).

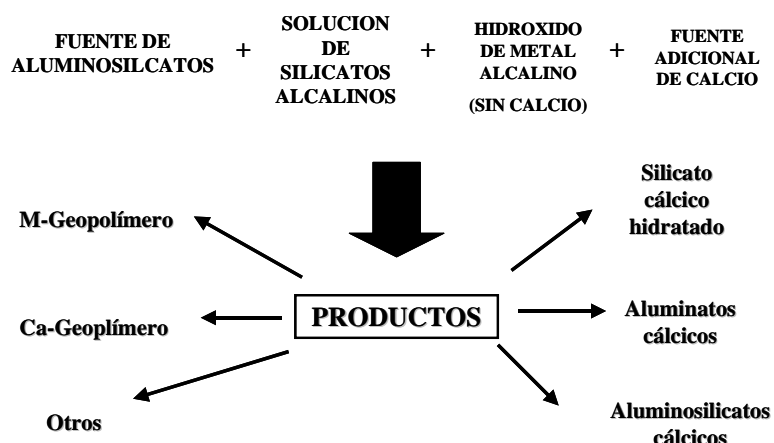


Fig. IV.24 Productos probables obtenidos de la activación alcalina de aluminosilicatos en presencia de una fuente de calcio propuestos por Yip [36].

Si nos centramos en los rangos composicionales del primer gel (C-S-H) se encuentran ciertas diferencias con respecto a otros geles C-S-H analizados en la bibliografía. Barnes [60] y Gani [61] sugieren que el rango de composición de la relación Ca/Si para un gel C-S-H en un cemento ordinario está entre 1.5 y 1.7, mientras que Richardson sugiere que estos rangos son más amplios abarcando desde 1.2 a 2.3, siendo el valor más característico el de 1.7 [31, 62]. En nuestro caso los geles C-S-H obtenidos presentan relaciones Ca/Si menores a las encontradas por estos autores (relaciones Ca/Si de 0.9 a 1.35). Sin embargo debemos considerar que dichos autores trabajaban con cementos ordinarios hidratados normalmente, mientras que en nuestro caso estamos trabajando con disoluciones alcalinas, con sílice soluble en el sistema y en medios que presentan aluminio.

Por otra parte Broughet y Atkinson [63] encuentran que el gel C-S-H formado en morteros de escoria activados alcalinamente con KOH tiene una relación bien definida Ca/Si de 1.1, mientras que Yip [36] encuentra que los geles C-S-H precipitados en sistema mezcla de metacaolín y escorias activados alcalinamente tienen una relaciones Ca/Si algo menores (Ca/Si = 0.98). Los valores encontrados por estos últimos autores coinciden con nuestros propios resultados. Además se debe considerar que los geles C-S-H detectados en este sistema no precipitan puros, sino que incorporan cationes aluminio y sodio en su composición (C-(N,A)-S-H). Al igual que lo indicado con anterioridad en la bibliografía es probable que se dé la entrada de aluminio en la estructura del gel substituyendo al

silicio en posiciones tetraédricas [52]. De nuevo al igual que en el sistema MA la cantidad de aluminio detectada es en algunos de los casos mayor a la teórica que puede entrar en el gel C-S-H. La presencia de sodio en la estructura del gel podría ser debida al balance de cargas por el defecto que queda tras la sustitución de un silicio por un aluminio [36], o bien, también es posible que los cationes alcalinos permanezcan en la disolución de los poros de la pasta de cemento (relaciones Na/Ca <0.01) [64]. Teniendo en cuenta que las relaciones Na/Ca calculadas para los diferentes geles C-S-H analizados varían desde 0.04 hasta 0.44, por lo tanto, el exceso de sodio presente es probablemente indicativo de una posible sustitución del calcio por sodio en la estructura del gel C-S-H, hecho que ya fue observado anteriormente en geles C-S-H procedentes de la activación alcalina de cementos en base escoria [34, 64-66].

El otro producto de reacción detectado en este sistema se trata de un silicoaluminato sódico cálcico ((N,C)-A-S-H), que a primeras edades posee un elevado contenido en sodio, pero que con el tiempo cambia su composición química hacia un mayor contenido en calcio (Ver Figuras V.18, V.19 y V.20, los porcentajes de calcio aumentan desde un 12 % de CaO a la edad de 2 días hasta 32.70 % a la edad de 365 días). Parece que se ha producido una sustitución del sodio inicial por el calcio, sustitución que es posible por la similitud entre los radios iónicos y la electronegatividad de ambos elementos ($r^4(\text{Na}^+)=0.95$, $r(\text{Ca}^{2+})=0.95$; $E^5(\text{Na}^+)=119$, $E(\text{Ca}^{2+})=119$). Los rangos de composición química de esta silicoaluminato alcalino de elevado contenido en calcio varían en función del tiempo de reacción. A primeras edades el porcentaje de sodio analizado en estos geles es mayor, porcentaje que con el tiempo disminuye en aumento del contenido en calcio. En la bibliografía no existen muchos trabajos en los que se estudie el efecto de la entrada de diferentes elementos en el gel N-A-S-H (aspecto que se tratara con detalle en el siguiente capítulo de esta tesis doctoral) sin embargo existen trabajos en los que se establece la formación de geles N-A-S-H que incluyen trazas de calcio en su composición. Así por ejemplo, Yip [36] establece que en sistemas constituidos por metacaolín y escorias activadas alcalinamente el calcio disuelto procedente de la escoria que no precipita como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ participara preferentemente en la formación de un gel C-S-H, pero una pequeña cantidad de calcio difundirá a través del geopolimero. Sin embargo este estudio esta realizado a tiempos “cortos” de reacción (28 días). En nuestro sistema donde se ha

⁴ Radio iónico (Å), ⁵ Electronegatividad (Pauling)

estudiado edades de hasta 365 días se observa claramente que el calcio no solo entra en el gel en pequeñas cantidades, sino que con el tiempo aumenta significativa su concentración en detrimento a la de sodio.

Finalmente, para el análisis de los diferentes productos de reacción derivados de estos sistemas se contempló la posibilidad de estudiar sus espectros de ^{29}Si mediante el uso de NMR-MAS. En la Fig. IV. 25 se muestra el espectro de ^{29}Si de una de las muestras analizadas (MW28). Como se observa en dicha figura el espectro de ^{29}Si muestra un perfil cuya interpretación es muy compleja, si bien se podrían distinguir entre dos zonas del espectro: una primera zona cuyas señales, entre -70 y -85 ppm, podrían asociarse tanto a las fases anhidras del cemento (señal de -72.1 ppm, Q^0) como a las unidades Q^1 y Q^2 de un gel C-S-H (situadas respectivamente a -79.5 y -84.9 ppm), típicas estructuras lineales [11]; y una segunda zona del espectro situada entre -90 y -120 ppm, que de acuerdo con la bibliografía [67] podría descomponerse en diferentes tipos de unidades $\text{Q}^3(\text{nAl})$ o $\text{Q}^4(\text{mAl})$, típicas de estructuras planas y tridimensionales. Es muy probable que esta última zona del espectro se corresponda con la formación del gel (N,C)-A-S-H que precipita junto con el gel C-S-H, ya que ambas clases de productos poseen estructuras claramente diferentes.

La gran complejidad de estos sistemas en cuanto a su microestructura (Ver Fig. IV.25) y composición química, constituye el origen del siguiente capítulo de esta tesis doctoral, en el que se discute la compatibilidad de las diferentes fases que pueden formarse a través del estudio en muestras sintéticas.

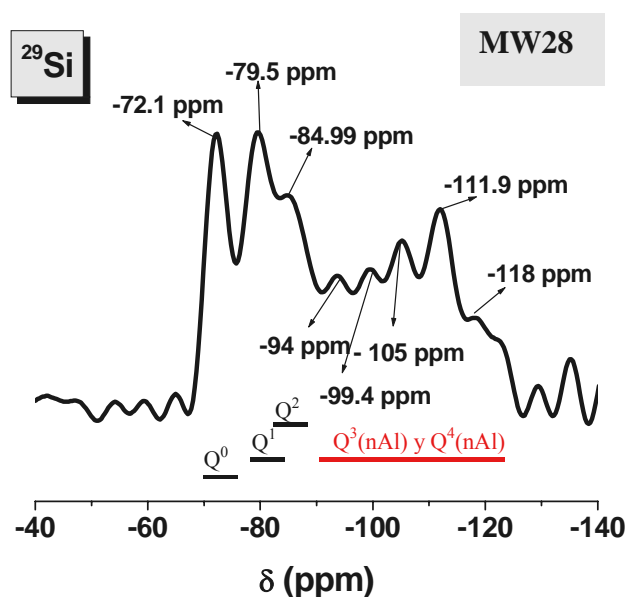


Fig. IV. 25 Espectro de ^{29}Si -NMR correspondiente a la mezcla 70% ceniza / 30 % Cemento activada alcalinamente a temperatura ambiente a la edad de 28 días

IV. 6 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer del presente capítulo son:

1.- La activación alcalina de los sistemas híbridos ceniza / cemento a temperatura ambiente produce una mezcla compleja de productos de reacción con diferentes estructuras: un gel C-(A)-S-H, (estructura lineal), y un gel N-A-S-H que incorpora calcio en su composición y que con el tiempo deriva en un gel (N, C)-A-S-H (estructura 3D). La precipitación de una mezcla de ambos tipos de geles (C-(A)-S-H y (N,C)-A-S-H) es responsable del desarrollo de las resistencias mecánicas en dichos sistemas híbridos activados alcalinamente.

2.- La presencia de diferentes tipos de geles C-S-H se hace patente en estos sistemas híbridos. Como consecuencia de las diferentes reacciones que se dan tanto en la hidratación como en la activación alcalina de estos sistemas se distinguen entre geles C-S-H “normales” derivados de la hidratación del cemento; geles C-S-H derivados de la reacción puzolánica; y geles C-S-H “primarios” formados por reacción entre la portlandita y la sílice soluble. Todos estos geles presentan composiciones químicas ligeramente diferentes.

IV.6 CONCLUSIONS

The chief conclusions to be drawn from the present chapter are as follows:

1.- *The alkali activation of fly ash / cement hybrid systems at ambient temperature yields a complex mix of reaction products with different structures: a (linear) C-(A)-S-H gel and a N-A-S-H gel that takes calcium into its composition and eventually evolves into a (three-dimensional) (N, C)-A-S-H gel. The precipitation of a mix of the two types of gels (C-(A)-S-H and (N,C)-A-S-H) is responsible for the development of mechanical strength in alkali activated hybrid systems.*

2.- *Different types of C-S-H gels are present in these hybrid systems. As a result of the hydration and alkali activation reactions taking place in these systems, a distinction may be drawn between “normal” C-S-H gels generated by cement hydration, C-S-H gels generated by the pozzolanic reaction, and “primary” C-S-H gels forming as a result of the reaction between portlandite and soluble silica. The chemical composition of all these gels differs slightly.*

3.-La normal hidratación del cemento Pórtland se ve ampliamente ralentizada como consecuencia de las elevadas concentraciones alcalinas presentes en estos sistemas. La existencia de un elevado contenido de álcalis reduce la solubilidad del calcio lo cual frena la hidratación de las fases del clínker e inhibe la formación de portlandita

3.-Normal Portland cement hydration time is lengthened considerably as a result of the high alkaline concentrations present in these systems. The existence of a high alkali content lowers calcium solubility, thereby retarding the hydration of clinker phases and inhibiting portlandite formation.

4.-La carbonatación en estos sistemas esta esencialmente controlada por el contenido alcalino. Al aumentar el pH de la solución que se encuentra en el interior de los poros, se favorece la precipitación de carbonatos cálcicos (menos solubles que los sódicos)

4.-In these systems, carbonation is essentially governed by the alkaline content. Calcium carbonate (less soluble than sodium carbonate) precipitation is favoured by high pore solution pH.

IV.7 BIBLIOGRAFIA

1. M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, “The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali–silica reaction”, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1063-1072
2. M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, “Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali silica reaction in concrete”, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 341–349
3. EN-197-1:2000, Cementos Comunes: Definiciones, Denominaciones, Designaciones, Composición, Clasificación y Especificaciones de los mismos
4. ASTM C 618-94^a, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete
5. EN 196-2, Métodos de ensayo en cementos. Análisis químico de cementos
6. UNE 80-225-93, Métodos de ensayo de cementos. Análisis Químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO_2) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes
7. UNE 80-243-86, Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre; método del etilenglicol
8. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Characterisation of fly ash. Potential reactivity as alkaline cements”, *Fuel* 82 (2003) 2259-2265
9. P. Arjuan, M.R Silbee, D.M Roy “Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ashes”. *Proceeding of the 10th international congress of the chemistry of cement*, 3, Gothenburg, Sweden, (1997)
10. UNE 80-106-86. “Métodos de ensayo en cementos. Ensayos Físicos. Determinación de la finura con el permeabilímetro Blaine”
11. H.F.W. Taylor, “Cement chemistry”. Ed. Academic Press London, U.K (1990)
12. T. Vázquez Moreno, “Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento Portland por espectroscopía infrarroja”, Tesis doctoral , Universidad Complutense de Madrid , Madrid, España (1975)
13. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Mid-Infrared Spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure”, *Micr. Mes. Mater.* , 86 (2005) 207-214
14. S. Gomes, M. Francois, “Characterisation of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and ^{29}Si MAS NMR”. *Cem Con. Res.*, 30, (2000) 175–81.

15. EN 196-1, Métodos de ensayo de cementos. Determinación de las resistencias mecánicas
16. S. Martínez- Ramírez, A. Palomo, “OPC hydration with highly alkaline Solutions” Ad. Cem. Res. 13 (2001) 123-129
17. S. Martínez-Ramírez, A. Palomo, “Microestructure studies on Portland cement pastes obtained in highly alkaline environments”, Cem. Con. Res. 31 (2001) 1581-1585
18. G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Alkali-Activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II”, Fuel 86 (2007) 315-322
19. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A.G de la Torre., M.A.G. Aranda , A. Palomo, “An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash” Cem. Concr. Res. 37 (2007) 671-679
20. M. Criado, “Nuevos materiales Cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na_2SO_4 ”, Tesis Doctoral ,Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España (2007)
21. Ping Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan and X. Cong, J. ,Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far- Infrared Spectroscopy, J. Am. Ceramic. Soc.(82), 3 (1999), 742-748
22. R.A Nyquist, R. Kagel, “Infrared Spectra of Inorganic Compounds”, Ed. Academic Press, New York, USSA, (1971)
23. J. A Gadsden, “Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds”, Ed. Butterworths, London ,U.K (1975)
24. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Alkali activation on fly ash. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. Part I. FTIR study” Micr. Mes. Mat. 106 (2007) 180-191
25. P.A. Slegers, P. G. Rouxhet, “Carbonation of hydration products of tricalcium silicate” Cem. Conc. Res. 6 (1976) 381-388
26. K. Kobayashi, Y. Uno, “Influence of alkali on carbonation of concrete, Part I: Preliminary test with mortars specimens” Cem. Con. Res. 19 (1989) 821-826
27. K. Kobayashi, Y. Uno, “Influence of alkali on carbonation of concrete, Part II: Influence of alkali in cement on rate of carbonation of concrete” Cem. Con. Res. 20 (1990) 619-622

28. K. Garbev, P.R. Stemmermann, L. Black, C. Breen, J. Yarwood, B. Gasharova, “Structural Features of C–S–H(I) and Its Carbonation in Air—A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases” *J. Am. Ceram. Soc* 90 (2007) 900–907
29. L. Black, C. Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, B. Gasharova, “Structural Features of C–S–H (I) and Its Carbonation in Air—A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases” *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 908–917
30. M. T Blanco Varela, S. Martínez-Ramírez, M. Gener, “Modificaciones inducidas por la adicción de puzolanas naturales zoolíticas en las pastas de cemento”, *Materiales de Construcción* 55, 280, (2005) 15-30
31. I.G Richardson, G.W Groves, “Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes, *J. Mat. Sci.* 25 (1993) 265-277
32. G.W Groves, “TEM Studies of cement hydration”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 85 (1987) 3-12
33. I.G Richardson, G.W Groves, “Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnane slag”, *J. Mat. Sci.* 27 (1992) 6204-6212
34. I. F. Sáez del Bosque, “Estructura del gel C-S-H obtenido por la hidratación del C₃S:Influencia de la temperatura y la adición de sílice amorfa”, D.E.A (Diploma de estudios avanzados) Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Madrid, España (2008)
35. S. Alonso, A. Palomo, “Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures”, *Cem. Con. Res.* 31 (2001) 25-30
36. C.K Yip, G.C Lukey, J. S .J van Deventer, “ The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”, *Cem Conc. Res.* 35 (2005) 1688-1697
37. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M Ordoñez, M.C Naranjo, “OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration”, *J. Mater. Sci.* (2007) 2958-2966
38. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado,” Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos”. *Materiales de Construcción*, 56, 281, (2006) 51-56

39. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binders: Effect of the activator” *Cem. Concr. Res.* (2005) 35 1984-1992
40. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, “Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products”, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (6) (2004) 1141-1145.
41. C. Shi, R.L. Day, “A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements”, *Cem. Con. Res.* 25 (1995) 1333-1346
42. A. Fernández-Jiménez, “Cementos de escorias activadas alcalinamente: Influencia de las variables y modelización del proceso”, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid España (2000)
43. P. Duxon, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C Lukey , A. Palomo , J.S.J Van Deventer, “ Geopolymer technology: the current state of the art”, *J. of Materials Science* 42 (9) (2007) 2917-2933
44. F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, “Química Analítica Cualitativa”, Ed. Paraninfo Madrid, España (1998)
45. Handbook of Chemistry and Physics, 49th Edition, Ed. The Chemical Rubber CO (1968) Cleveland, EEUU
46. J. Duchesne, E.J. Reardon, “Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions”, *Cem. Con. Res.* 25 (1995) 1043-1053
47. N. Fratini, “Solubility of calcium hydroxide in presence of potassium and sodium hydroxides” *Ann. Chim. Appl.* 39 (1949) 616
48. S. Diamond, “The status of calcium in pore solutions of mature hardened Portland cement” *Il Cemento* 74(1977) 149
49. I. G. Richardson, A. R Brough, R. Brydson, G.W. Groves , C.M Dobson, “Location of aluminium in substituted calcium silicate Hydrate (C-S-H). Gels as determinate by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS”, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2285-2288
50. P. S. de Silva, F. P. Glasser, “Phase relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration” *Cem. Con. Res.*, 23, (1993) 627-639
51. Sung-Yoon Hong, F.P Glasser, “Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina”, *Cem. Concr. Res.* (32) (2002) 101-1111

52. G.L Kalousek, "Crystal chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminium in Lattice of Tobermorite", J. Am. Cer. Soc. 40 (1957) 74-80
53. S. Komarneni, "²⁷Al and ²⁹Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites", J. Mat. Sci. 20 (1985) 4209-4214
54. X. Chen, I. Pochard, A. Nonat, "Thermodynamic and structural study of the substitution of Si by Al in C-S-H", Proceedings of 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada (2007)
55. G.K Sun, J. F. Young, R.J Kirkpatrick, "The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples", Cem. Concr. Res. 36 (2006) 18-29
56. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes", Mic. Mes. Mat. 91 (2006) 111-119
57. M. Frias, M.I Sánchez de Rojas, J. Cabrera, "The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars", Cem. Con. Res. 31 (2001) 209-216
58. J. Cabrera, M.Frias, M.I Sánchez de Rojas, "Mechanism of hydration of metakaolin-lime-water system", Cem. Con. Res. 31 (2001) 177-182
59. M. Frías, J. Cabrera, "Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK/blended cement systems at 20°C", Cem. Con. Res. 31 (2001) 519-527
60. P. Barnes, "Structure and Performance of Cements", Ed. Applied Science Publishers, London, U.K (1983)
61. M.S.J Gani, "Cement and Concrete", Ed. Chapman and Hall, London, U.K (1997)
62. I.G Richardson, "The nature of C-S-H in hardened cements" Cem. Con. Res. 29 (1999) 1131-1147
63. A.R Brough, A. Atkinson, "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure", Cem. Concr. Res. 32 (2002) 865-879
64. H.F.W. Taylor, "Nanostructure of C-S-H: current status", Adv. Cem. Based Mater. 1 (1993) 38-46
65. I.V. Belitsky, "The role and behaviour of alkaline activators in the slag-alkaline cement based on soluble silicate glass", Proceedings of the 3rd Beijing International Symposium on Cement and Concrete, Beijing, China (1993)

- 66.** J. Malolepszy, “Alkali activated cementitious materials setting and hardening”, Proceedings of the 3rd International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing (China) (1993)
- 67.** G. Engelhardt, D. Michel, “High-resolution solid –state RMN of silicates and zeolites”, Ed. John Wiley & Sons, New Delhi, India (1987)

V. SÍNTESIS DE GELES CEMENTANTES

V.1 INTRODUCCION

Tal y como se ha descrito en la introducción de esta memoria de tesis doctoral, el proceso sol-gel [1-2] es una ruta química que permite la síntesis de materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se puede definir como un método de síntesis en el cual el sistema pasa por dos estados característicos: sol y gel, como consecuencia de dos reacciones químicas básicas como son la hidrólisis y la condensación [1].

La ruta sol-gel comienza con una mezcla de reactivos líquidos que permite sintetizar materiales incluso a temperatura ambiente. Cuenta con múltiples ventajas, entre las que se pueden destacar el bajo coste de la técnica y el control exhaustivo que se ejerce sobre la composición química de los productos de reacción. Otras ventajas que proporciona este método de síntesis son el alto nivel de homogeneidad química, la obtención de altas superficies específicas en los geles o polvos producidos y la alta pureza química de los productos [2].

Debido a las múltiples ventajas que presenta este procedimiento, la química sol-gel está presente en diversas ramas tanto de la investigación como de la industria. Es un método comúnmente empleado en los procesos de fabricación de materiales cerámicos o en la producción de películas de óxidos metálicos para diversos propósitos, pero también tiene aplicaciones en diversos ámbitos científicos como la óptica, electrónica, biosensores, medicina....

En definitiva, debido a todas estas ventajas, pero también por ser el método que mejor se adecuaba a las necesidades de la presente investigación, este método de síntesis se seleccionó como método de trabajo en esta tesis doctoral.

V.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

V.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Todos los productos utilizados en esta fase de la investigación fueron reactivos de laboratorio de elevada pureza suministrados por PANREAC e INEOS.

V.2.1.1 Silicatos sódicos

Como fuente de silicio, en la síntesis de los geles, se emplearon dos tipos de silicatos sódicos (Na_2SiO_3); un silicato sódico “neutro”, con un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3.3, (suministrado por PANREAC), y un silicato sódico “básico o alcalino”, con un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2.06 (suministrado por INEOS). Ambos silicatos fueron caracterizados por NMR. La composición química de ambos, según consta en su ficha comercial aparece en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Características químicas de los silicatos sódicos empleados

Tipo Silicato	% $\text{Na}_2\text{O}^{(1)}$	% $\text{SiO}_2^{(1)}$	% $\text{H}_2\text{O}^{(1)}$	$\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$	$\rho^{(2)}$ (20°C)	pH (5% solución)
Neutro	8.28	27.35	64.37	3.30	1.35-1.38	< 11.50
Básico	14.03	28.05	57.92	2.06	1.50	11.78

(1) % en peso de óxidos; (2) ρ =densidad a 20 ° C

En la Fig. V.1 se presentan los espectros de resonancia magnética nuclear, para el núcleo ^{29}Si correspondientes tanto al silicato sódico “neutro”, como al silicato sódico “básico” empleados. Como se puede apreciar en dicha figura ambos productos presentan especies químicas de sílice con diferentes niveles de condensación; unidades Q^0 (monómeros); unidades Q^1 (dímeros o tetraedros de sílice en posiciones finales de cadena); unidades Q^2 (grupos medios de cadena); unidades Q^3 (correspondientes a estructuras planas); y unidades Q^4 (correspondientes a estructuras tridimensionales) [3].

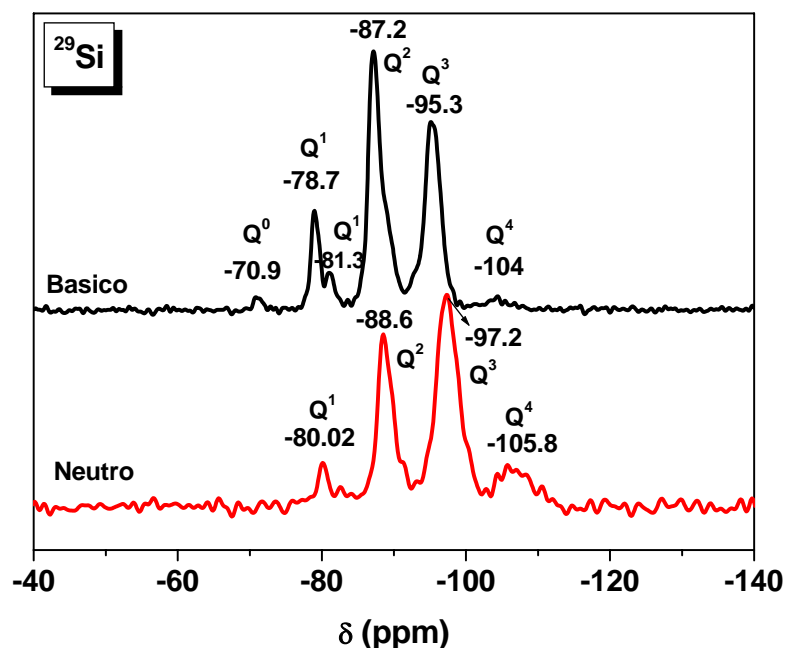
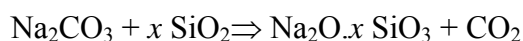


Figura V.1 Espectros de NMR del ^{29}Si correspondientes a los silicatos sódicos empleados

La principal diferencia entre ambos tipos de silicatos estriba en su diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, diferencia que se verá reflejada en el grado de condensación de las especies de silicio que los constituyen; para el caso del silicato básico las unidades mas representativas corresponden a unidades Q^2 , mientras que en el neutro son las unidades Q^3 (mas polimerizadas).

El silicato sódico es un producto industrial normalmente generado por la reacción del carbonato sódico con arena de cuarzo a 1500°C [4] :



donde x representa la relación molar entre óxidos en el vidrio. Las soluciones comerciales se obtienen a partir de estos vidrios por disolución en agua bajo presión. El valor de x es prácticamente igual a la relación en peso, ya que las masas molares de Na_2O y SiO_2 son muy parecidas (62 y 60 g/mol respectivamente). La mayoría del silicato sódico comercial tiene una relación en peso de 2 (silicato sódico “alcalino o básico”, como el empleado en la síntesis de geles en atmósfera inerte) o 3.3 (silicato sódico “neutro”, como el empleado en la síntesis de geles en atmósfera de laboratorio).

El silicato sódico es fuertemente básico y esto hace que las soluciones, incluso las de silicato sódico “neutro”, tengan un valor de $\text{pH} \geq 11$.

V.2.1.2 Nitrato cálcico 4-hidrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

El nitrato cálcico (sólido), empleado como fuente de calcio en la síntesis de los geles, fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). En la Fig. V.2 se presenta el espectro FTIR obtenido. Así mismo la Tabla V.2 recoge las frecuencias de vibración de las bandas del espectro asociadas a dicha Figura [5,6].

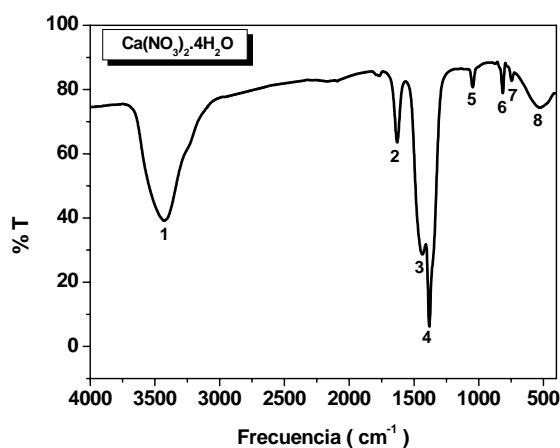


Fig. V.2 Espectro FTIR del nitrato cálcico comercial

Tabla V.2. Frecuencias de vibración del nitrato cálcico

BANDA	FRECUENCIA (cm^{-1})	ASIGNACIÓN
1	3428	ν_{as} O-H (H_2O)
2	1629	δ H-O-H (H_2O)
3	1434	ν_{as} C-O (CO_3^{2-})
4	1380	ν_{as} N-O (NO_3^{2-})
5	1046	ν_{s} N-O (NO_3^{2-})
6	813	ν_{s} N-O (N-O)
7	745	δ O-N-O (NO_2)
8	526	δ O-N-O (NO_2)

ν_{as} : Vibraciones de tensión asimétrica ; ν_{s} : Vibraciones de tensión simétrica; δ : Vibraciones de deformación

La banda 3 asignada a las vibraciones de tensión C-O son debidas a que la muestra experimentó una ligera carbonatación al estar en contacto con el CO_2 atmosférico.

V.2.1.3 Nitrato de aluminio 9-hidrato ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

El nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), empleado como fuente de aluminio, fue también caracterizado por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. En la Figura V.3 se presenta el espectro de FTIR obtenido. Así mismo la Tabla V.3 recoge las frecuencias de vibración de las bandas del espectro asociadas a dicha Figura [5].

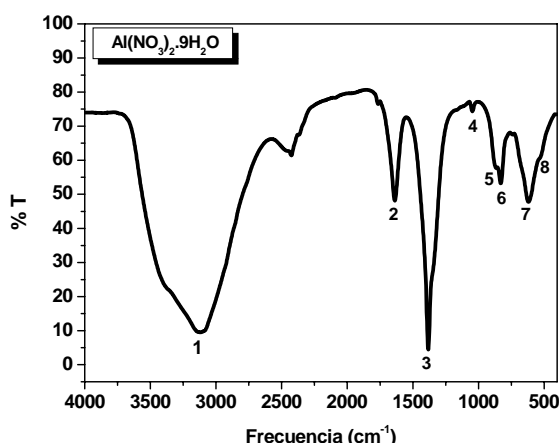


Fig. V.3 Espectro FTIR del nitrato de aluminio comercial

Tabla V.3. Frecuencias de vibración del nitrato de aluminio comercial

BANDA	FRECUENCIA (cm^{-1})	ASIGNACIÓN
1	3134	$\nu_{\text{as}} \text{O-H (H}_2\text{O)}$
2	1637	$\delta \text{H-O-H (H}_2\text{O)}$
3	1384	$\nu_{\text{as}} \text{N-O (NO}_3^{2-})$
4	1050	$\nu_{\text{s}} \text{N-O (NO}_3^{2-})$
5	872	$\nu_{\text{s}} \text{N-O (N-O)}$
6	835	$\nu_{\text{s}} \text{N-O (N-O)}$
7	619	$\delta \text{O-N-O (NO}_2)$
8	517	$\delta \text{O-N-O (NO}_2)$

ν_{as} : Vibraciones de tensión asimétrica ; ν_{s} : Vibraciones de tensión simétrica ; δ : Vibraciones de deformación

V.2.2 SÍNTESIS DE GELES EN ATMÓSFERA DE LABORATORIO. METODOLOGÍA

El término gel se suele usar habitualmente para describir materiales que normalmente presentan una estructura amorfa, o al menos poseen un muy bajo grado de cristalinidad. Tanto los geles C-S-H, presentes en el cemento Pórtland hidratado, como los geles N-A-S-H, productos de la activación alcalina de las cenizas volantes, (ambos objeto de estudio de esta tesis doctoral) atienden a este tipo de estructuras de escaso nivel cristalino.

El procedimiento de síntesis establecido fue análogo en ambos casos, es decir, la metodología de síntesis seguida fue la misma tanto para los geles C-S-H como para los geles N-A-S-H. A continuación se describen ambos *procesos de síntesis*:

V 2.2.1 Síntesis de geles C-S-H

Los geles C-S-H se precipitaron a partir de algunos de los reactivos de laboratorio previamente descritos. Concretamente los reactivos empleados en dicha síntesis fueron: la disolución de silicato sódico “neutro” (Na_2SiO_3), con una concentración 6M de sílice y una relación en peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3.3 (como fuente de silicio) y una disolución 1M de nitrato cálcico 4-hidrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), como fuente de calcio. Como disolución reguladora del pH se empleó una disolución de NaOH. De esta forma se logró mantener en todo momento el pH alcalino necesario para sintetizar con éxito este tipo de geles.

Los volúmenes requeridos de cada disolución (los volúmenes serán diferentes en función de las características del gel que se quiera precipitar, Ver Tabla V.4) fueron preparados con agua destilada descarbonatada con el fin de minimizar el fenómeno de la carbonatación. El proceso de síntesis fue el siguiente: en un vaso de precipitado se mezcla la disolución de silicato sódico (1M) con el NaOH (empleado como regulador de pH). Sobre la mezcla, se añade la disolución de nitrato cálcico (1M), previamente situada en una bureta, lentamente y gota a gota.

El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente, en atmósfera de laboratorio (temperatura $\sim 22^\circ \text{C}$, y humedad relativa $\sim 65\%$) (Ver Fig. V. 4) y aplicando continua agitación. Tras la adición de todo el volumen requerido de nitrato cálcico la mezcla se mantenía en agitación durante otros 15 minutos. A continuación se dejaba reposar hasta la formación de dos fases bien diferenciadas, un precipitado (gel) y un sobrenadante. El líquido sobrenadante se separaba por decantación. El pH del gel (considerado como pH de síntesis) se midió en este sobrenadante con un pHmetro marca Metrohm. A continuación el gel se filtraba por gravedad a través de un embudo provisto de un papel de filtro del nº 140, con un tamaño de poro entre 14 y 17 μm . El sólido (gel) se lavaba con volúmenes adecuados de agua desionizada descarbonatada hasta pH neutro, con el fin de eliminar el nitrato sódico formado durante el proceso de

síntesis, así como el sodio residual. Finalmente los geles se secaron en un desecador y se estudiaron por diferentes técnicas instrumentales (FTIR, XRD, NMR, SEM/EDX...).

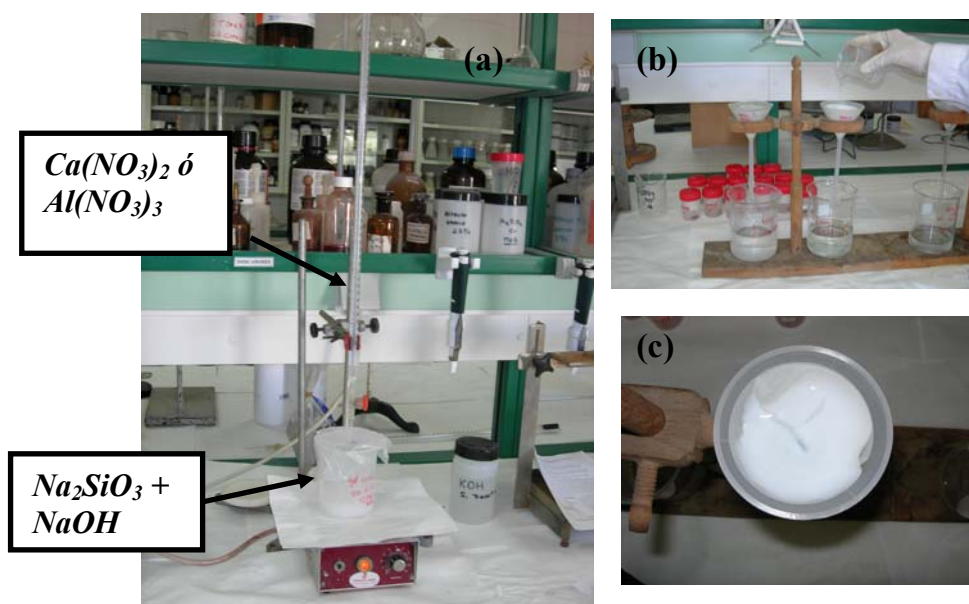


Fig. V.4 (a) Esquema del procedimiento de síntesis de los geles ;(b) Filtración de los geles por gravedad; (c) Aspecto físico de los geles sintéticos.

La formación del gel C-S-H, a partir de reactivos de laboratorio, atiende a la siguiente reacción:



Con este procedimiento se sintetizaron hasta 11 geles C-S-H con diferentes valores de pH y diferentes relaciones Ca/Si iniciales, con el fin de estudiar el efecto de estas variables en el producto final. Las condiciones de síntesis de los geles C-S-H precipitados aparecen en la Tabla V.4.

Tabla V.4. Condiciones de partida en la síntesis de los geles C-S-H en atmósfera de laboratorio

	Gel (denominación)	NaSiO ₃ ⁽¹⁾ (ml)	Ca(NO ₃) ₂ ⁽²⁾ (ml)	NaOH ⁽³⁾ (ml)	(Ca/Si) _i ⁽⁴⁾	pH ⁽⁵⁾
Efecto del pH	C1	50	50	-	1.0	8.72
	C2	50	50	10	1.0	9.26
	C3	50	50	20	1.0	10.10
	C4	50	50	25	1.0	11.14
	C5	50	50	50	1.0	11.73
	C6	50	50	70	1.0	12.20
Efecto de la relación Ca/Si	C7	50	40	65	0.8	12.25
	C8	50	55	65	1.1	12.04
	C9	50	70	95	1.4	11.97
	C10	50	90	120	1.8	11.90
	C11	50	100	140	2.0	11.93

(1) Volumen inicial de silicato sódico 1M (ml); (2) Volumen inicial de nitrato cálcico 1M (ml); (3) Volumen adicionado de NaOH 1M (empleada como reguladora del pH) a la disolución original de silicato en el momento de la síntesis; (4) Relación Ca/Si inicial; (5) pH de síntesis medido en el sobrenadante después de la precipitación del gel.

V.2.2.2 Síntesis de geles N-A-S-H

Con respecto a la síntesis de los geles N-A-S-H, el procedimiento experimental seguido fue el mismo que para el caso del gel C-S-H, con la única variación de que en este caso, se trataba de precipitar un aluminosilicato sódico y por lo tanto como fuente de aluminio se empleó una disolución de nitrato de aluminio 9-hidrato 1M (Al(NO₃)₃·9H₂O). La reacción de formación del gel N-A-S-H es análoga a la de formación del gel C-S-H:



V. SÍNTESIS DE GELES CEMENTANTES

Las variables de síntesis consideradas en este caso fueron el pH y las relaciones iniciales Si/Al y el tipo de silicato empleado. Las condiciones experimentales de síntesis de los geles N-A-S-H se presentan en la Tabla V.5.

Tabla V.5. Condiciones experimentales de partida de los geles N-A-S-H sintetizados en atmósfera de laboratorio

	Gel (denominación)	NaSiO₃⁽¹⁾ (ml)	Al(NO₃)₃⁽²⁾ (ml)	NaOH⁽³⁾ (ml)	(Si/Al)_i⁽⁴⁾	pH⁽⁵⁾
Efecto del pH	N0	50	50	-	1.0	2.95
	N1	50	50	150	1.0	8.67
	N2	50	50	170	1.0	10.54
	N3	50	50	200	1.0	11.43
	N4	50	50	*	1.0	12.51
	N5	50	50	250	1.0	12.74
	N6	50	50	*	1.0	12.87
	N7	50	50	300	1.0	12.90
	N8	50	50	400	1.0	13.23
Efecto de la relación Si/Al	N9	50	100	450	0.5	12.67
	N10	50	50	250	1.0	12.74
	N11	50	33	225	1.5	13.02
	N12	50	25	200	2.0	13.09
	N13	50	16.7	180	3.0	13.16
Elevado contenido en Al	N14**	20	100	350	0.5	10.7
Efecto del tipo de silicato	N15^{SB}	50	50	400	1.0	13.09
	N16^{SB}	50	16.7	180	3.0	13.16

(1) Volumen inicial de silicato sódico “neutro” 1M (ml); (2) Volumen inicial de nitrato de aluminio 1M (ml) ; (3) Volumen adicionado de NaOH 1M (como regulador de pH) a la disolución original de silicato en el momento de la síntesis; (4) Relación Si/Al inicial; (5) pH de síntesis medido en el sobrenadante después de la precipitación del gel ; (*) En estos geles se adicionó 50 ml de NaOH 4 M, en lugar de NaOH 1M; (SB) Geles N-A-S-H preparados con el silicato básico; (**) gel rico en aluminio

V.2.2.3 Mezcla de gel C-S-H y gel N-A-S-H

Finalmente y con el fin de estudiar la compatibilidad entre el gel C-S-H y el gel N-A-S-H se intentó la precipitación simultanea de estos geles de manera conjunta (*síntesis de geles mezcla*). Para ello se situaron dos buretas sobre la disolución de silicato sódico, una con la disolución de nitrato de aluminio y la otra con la disolución de nitrato cálcico. Ambas disoluciones se vertieron simultáneamente y gota a gota, sobre la disolución de silicato, a temperatura ambiente y con agitación continua. El tratamiento posterior de los geles obtenidos fue idéntico al de los geles individuales (C-S-H y N-A-S-H). De nuevo se empleó una disolución de NaOH como reguladora del pH.

Las condiciones experimentales de síntesis de los geles “mezcla” se presentan en la Tabla V.6.

Tabla V.6. Características experimentales de partida de los geles mezcla en condiciones de atmósfera de laboratorio

	$\text{Na}_2\text{SiO}_3^{(1)}$ (ml)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{(2)}$ (ml)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3^{(3)}$ (ml)	(Si/Al) _i	(Ca/Si) _i	pH (4)
M1	50	25	25	2.0	0.5	13.10
M2	50	25	50	1.0	0.5	11.25
M3	50	50	25	2.0	1	12.87

(1) Volumen inicial de silicato sódico “neutro” 1M (ml); (2) Volumen inicial de nitrato cálcico 1M (ml) ; (3) Volumen inicial de nitrato de aluminio 1M (ml) ; (4) pH de síntesis medido en el sobrenadante después de la precipitación del gel

V.2.3 SINTESIS DE GELES EN ATMÓSFERA INERTE. METODOLOGÍA

El método de síntesis de geles en atmósfera de laboratorio presentó una serie de limitaciones, que se comentaran en detalle mas adelante. Es por ello por lo que se decidió examinar otros métodos de síntesis introduciendo mejoras al método previamente descrito, tales como las que implica la síntesis en atmósfera controlada de nitrógeno o el empleo de otro tipo de silicato, una disolución de silicato sódico básico o neutro “crystall” con relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$. El cambio en la utilización del otro tipo de silicato atendió a la razón de observar el efecto del empleo de diferentes tipos de silicatos en la composición y en la estructura de los geles. El resto de los reactivos

empleados en la síntesis de este nuevo grupo de geles, tanto geles C-S-H como geles N-A-S-H (cuyas características aparecen en las Tablas V.7 y V.8 respectivamente) fueron los mismos que para los geles anteriormente sintetizados en atmósfera de laboratorio, si bien basándonos en datos bibliográficos se redujo la concentración inicial de los reactivos a una décima parte de las concentraciones empleadas en la síntesis de los diferentes geles en atmósfera de laboratorio [7].

Las otras modificaciones introducidas en este método con respecto al procedimiento previamente explicado fueron las siguientes:

El procedimiento se llevó a cabo en atmósfera controlada de nitrógeno según muestra el dispositivo de la Fig. V.5. Durante todo el proceso de síntesis se hizo circular una corriente de N_2 a través del matraz con el fin de evitar posibles procesos de carbonatación. En este caso además, una vez precipitado el gel, la mezcla se agitó durante 24 horas. Tras este tiempo, la mezcla formada se dejaba reposar a temperatura ambiente, 20-25 °C durante dos horas, hasta que se formaban dos fases bien diferenciadas, un precipitado (“*slurry*”) y una solución sobrenadante. La solución sobrenadante se separó por decantación y se reemplazó el mismo volumen de líquido sobrenadante eliminado, por agua fresca desionizada (para eliminar los nitratos y el sodio residual). Una vez sintetizado el gel, se filtraba una pequeña cantidad de la fase precipitada, usando un embudo Büchner. El sólido filtrado se lavó con un gran volumen de agua destilada para eliminar el sodio residual. Finalmente el producto se secó sobre un vidrio de reloj en un desecador a vacío a temperatura ambiente (20-25 °C). Todo el proceso de manipulación de los geles se realiza en el interior de una *AtmosBag®*, bajo atmósfera controlada de nitrógeno, para evitar la posible carbonatación.

En este caso se trabajó siempre a valores de pH alcalinos (superiores a 12) considerando como variables de síntesis la relación Ca/Si para el caso de los geles C-S-H y la relación Si/Al para el caso de los geles N-A-S-H. En las Tablas V.7 y V.8 aparecen respectivamente las características de los geles preparados.



Fig. V.5 Esquema del dispositivo empleado en la síntesis de geles en atmósfera de nitrógeno

Sobre estos geles sintetizados en atmósfera inerte se realizaron los estudios de compatibilidad (estudios que se detallaran mas adelante). Sobre los geles C-S-H se estudio el efecto de la adición de álcalis, álcalis y aluminio, y álcalis, aluminio y sílice soluble. Sobre los geles N-A-S-H se estudió el efecto de la adición de calcio. Estos estudios se llevaron a cabo durante las primeras etapas de reacción (72 horas tras la adición de los diferentes elementos). Las características de estos geles aparecen en las Tablas V.7 y V.8.

Tabla V.7. Características de los geles C-S-H sintetizados en atmósfera inerte

V. SÍNTESIS DE GELES CEMENTANTES

Efecto del la relación Ca/Si	Gel (denominación)	NaSiO ₃ 0.1 M (ml)	Ca(NO ₃) ₂ 0.19 M (ml)	Ca(NO ₃) ₂ 0.12 M (ml)	NaOH ⁽¹⁾ 10 M (ml)	NaOH ⁽²⁾ 8 M (ml)	Al(NO ₃) ₃ 0.4 M (ml)	Na ₂ SiO ₃ ⁽³⁾ (ml)	(Ca/Si) _i ⁽⁴⁾	(Na/Si) _i ⁽⁵⁾	(Si/Al) _i ⁽⁶⁾	pHs ⁽⁷⁾	pHaf ⁽⁸⁾
	C12*	200	200	-	20	-	-	-	1.9	-	-	13.22	-
	C13*	200	-	200	20	-	-	-	1.2	-	-	13.20	-
Efecto de la la adición de álcalis	C14	200	200	-	20	5	-	-	1.9	2	-	13.30	-
	C15	200	200	-	20	10	-	-	1.9	4	-	13.30	-
	C16	200	200	-	20	25	-	-	1.9	10	-	13.20	-
	C17	200	-	200	20	5	-	-	1.2	2	-	13.20	-
	C18	200	-	200	20	10	-	-	1.2	4	-	13.17	-
	C19	200	-	200	20	25	-	-	1.2	10	-	13.15	-
Efecto de la adición de álcalis y aluminio	C20	200	200	-	20	5	50	-	1.9	2	1.0	13.08	11.29
	C21	200	200	-	20	10	50	-	1.9	4	1.0	12.10	12.50
	C22	200	-	200	20	5	50	-	1.2	2	1.0	13.18	7.89
	C23	200	-	200	20	10	50	-	1.2	4	1.0	13.16	12.19
Efecto de la adición de álcalis ,aluminio y sílice soluble	C24	200	200	-	20	5	50	5.70	1.9	2**	2.0	13.15	10.12
	C25	200	200	-	20	10	50	5.70	1.9	4**	2.0	13.11	12.15
	C26	200	-	200	20	5	50	5.70	1.2	2**	2.0	13.19	10.88
	C27	200	-	200	20	10	50	5.70	1.2	4**	2.0	13.19	12.54

(*) Estos geles se han preparado por octuplicado con el fin de estudiar posteriormente el efecto de distintos elementos; (1) V NaOH 10 M adicionado como regulador del pH; (2) Volumen de NaOH 8 M adicionado a los geles C-S-H una vez formados, efecto de los álcalis ; (3)Volumen de silicato sódico líquido adicionado a los geles C-S-H sintetizados ($\rho=1.3-1.4$ g/ml, pH 11.74) ; (4) Relación Ca/Si inicial del gel; (5) Relaciones Na/Si de los geles una vez incorporado sodio como NaOH 8M; (6) Relaciones iniciales Si/Al de los geles una vez adicionado el aluminio y la sílice soluble ; (7) pH de síntesis de los geles medidos en el sobrenadante ; (8) pH medido en los geles C-S-H tras la adición de los diferentes cationes; (**) En estas relación teórica no se considera la cantidad de Na aportada por el silicato sódico líquido

Tabla V.8. Características de los geles N-A-S-H sintetizados en atmósfera inerte

Efecto del la relación Si/Al	Gel (denominación)	Na ₂ SiO ₃ 0.1 M (ml)	Na ₂ SiO ₃ 0.2 M (ml)	Na ₂ SiO ₃ 1.0 M (ml)	Al(NO ₃) ₃ 0.1 M (ml)	Al(NO ₃) ₃ 1.0 M (ml)	NaOH ⁽¹⁾ 10M (ml)	Ca(NO ₃) ₂ ⁽²⁾ 0.12 M (ml)	Ca(NO ₃) ₂ ⁽²⁾ 0.19 M (ml)	(Si/Al) _i ⁽³⁾	pH _s ⁽⁴⁾	pH _{af} ⁽⁵⁾
Efecto de la adición de calcio	N17*	100	-	-	100	-	10	-	-	1.0	13.21	-
	N18*	-	100	-	100	-	10	-	-	2.0	13.15	-
	N19	100	-	-	100	-	10	50	-	1.0	13.31	10.83
	N20	100	-	-	100	-	10	-	50	1.0	13.22	10.25
	N21	-	100	-	100	-	10	50	-	2.0	13.22	9.98
	N22	-	100	-	100	-	10	-	50	2.0	13.32	9.52

(*) Estos geles se han preparado por triplicado con el fin de estudiar el efecto de la adición de calcio en diferente concentración (1) Volumen de NaOH 10 M adicionado como regulador del pH ; (2) Volumen inicial de la solución de nitrato cálcico 0.12 M y 0.19 M; (3) Relación Si/Al inicial del gel N-A-S-H; (4) pH de síntesis del gel medido en el sobrenadante; (5) pH del gel después de la adición del nitrato cálcico

V.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS GELES SINTETIZADOS EN ATMÓSFERA DE LABORATORIO

V.3.1.1. Efecto del pH

Con el fin de observar el efecto del pH en la composición y en la estructura de estos geles, tanto para los geles C-S-H como para los geles N-A-S-H, se mantuvieron constantes las respectivas relaciones iniciales Ca/Si (en los geles C-S-H) y Si/Al (en los geles N-A-S-H) al tiempo que se modificaban el volumen de NaOH 1M añadido a la disolución de silicato sódico (modificando así el pH de síntesis). Las condiciones de síntesis tanto de los geles C-S-H (geles del C1 al C6) como de los geles N-A-S-H (geles del N0 al N8) precipitados se presentan respectivamente en las Tablas V.4 y V.5.

Los geles una vez precipitados, lavados y secados, según se indica en el apartado V.2.2, fueron caracterizados por XRD, FTIR, SEM/EDX y NMR. A continuación se describen los resultados obtenidos.

V.3.1.1.1. Estudio por Difracción de rayos X (XRD)

Las Figuras V.6 (a) y (b) muestran respectivamente los difractogramas correspondientes a los geles C-S-H y a los geles N-A-S-H sintetizados con diferentes valores de pH. Lo primero que se observa es que los difractogramas para cada tipo de gel, C-S-H y N-A-S-H, son claramente diferentes.

Si se centra la atención en los difractogramas correspondientes a los geles C-S-H (Fig. V.6 (a)) se observan ciertas diferencias en función del pH de síntesis. A si por ejemplo, en el gel *C1*, (con un pH de síntesis de 8.72), se observa la presencia de un halo, en el rango de $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$, que va atenuándose a medida que aumenta el valor del pH de síntesis, llegando casi a desaparecer en los geles sintetizados a valores de pH por encima de 11. A partir de este valor de pH se observa la presencia de unas nuevas pequeñas señales poco definidas (mas anchas) hacia valores de $2\theta = 32^\circ$ y $2\theta = 50^\circ$, que

indican la formación de gel C-S-H [8]. En nuestro caso, el gel C-S-H sintetizado a temperatura ambiente es pobremente cristalino. No se detecta la presencia de fases cristalinas de silicatos cálcicos del tipo de la tobermorita o de la jenita.

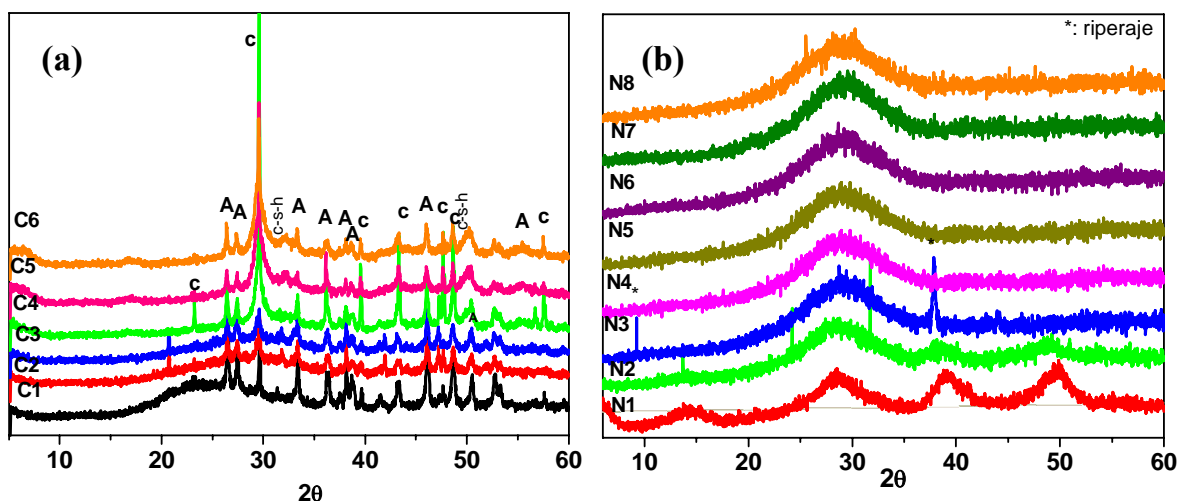


Fig. V.6 Difractogramas de los geles sintetizados a diferentes valores de pH (a) C-S-H ((Ca/Si)_i=1) ; (b) N-A-S-H (Si/Al)_i=1). (Leyenda: A: aragonito, c: calcita, c-s-h :gel C-S-H)

Por otro lado también se observa que todos los difractogramas de los geles C-S-H presentan una serie de picos correspondientes a diferentes polimorfos del carbonato cálcico: la calcita y el aragonito. Este tipo de geles, debido a su alto contenido en calcio, experimentan una rápida carbonatación al estar en contacto con el CO₂ atmosférico.

Con respecto a los difractogramas de los geles N-A-S-H los resultados fueron perfectamente reproducibles para todas las muestras analizadas (exceptuando los geles N1 y N2, con unos pH de síntesis de 8.67 y 10.54 respectivamente). La cantidad de gel producido a un valor de pH ácido (2.95, gel N0) fue tan pequeña que solo se pudo realizar un análisis por FTIR de este gel; por lo tanto no se presentan sus resultados de XRD.

Para los geles N-A-S-H sintetizados a un valor de pH superior a 11, los difractogramas están constituidos básicamente por un gran halo entre un 2θ =20° y 2θ =35°, similar al que se observa en los geles N-A-S-H que se forman en la activación alcalina de cenizas volantes o metacaolín [9-11]. El gel producto de la activación alcalina de este tipo de

materiales presenta un halo en un intervalo de 2θ de 20° a 35° indicativo de la formación de un producto amorfo, muy desordenado estructuralmente [9]. En estos espectros, no se detectaron fases de aluminosilicato sódico de tipo cristalino (de naturaleza zeolítica). Tampoco se detectó la presencia de carbonatos. Para el caso concreto de los geles *N1* y *N2*, se observó, además del halo principal, la presencia de otros tres halos situados respectivamente en $2\theta = 10^\circ$ - 18° , $2\theta = 35^\circ$ - 40° y $2\theta = 45^\circ$ - 50° , que de acuerdo con la bibliografía podrían corresponder a una fase rica en silicio [9-11].

Los difractogramas de los geles N-A-S-H no presentan los picos de carbonatos que se observan en el caso de los geles C-S-H. La ausencia de calcio en estos geles, naturalmente, es responsable de la no formación de carbonatos cálcicos del tipo de la calcita o aragonito. La posibilidad de carbonatación de estos sistemas pasaría por formar otro tipo de carbonatos, como los carbonatos sódicos, y estos presentan solubilidades mucho mayores que los carbonatos cálcicos (del orden de 4600 veces mayor [12]). Parece por lo tanto muy probable que de formarse este tipo de carbonatos sódicos se solubilicen en el agua de lavado de los geles y por lo tanto no se detectan por XRD.

V.3.1.1.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

En la Fig. V.7 (a) se representan los espectros de infrarrojo de cada uno de los geles C-S-H precipitados en función del pH de síntesis. Así mismo en la Fig. V.7 (b) se presentan los espectros FTIR correspondientes a los geles N-A-S-H con las mismas relaciones Si/Al iniciales y diferente pH de síntesis.

Si se centra la atención en los espectros FTIR correspondientes a los geles C-S-H lo primero que se observa es que la banda principal correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O (banda f) sufre un desplazamiento hacia valores de frecuencia inferiores a medida que se incrementa el valor del pH de síntesis, hasta llegar a un valor de pH situado aproximadamente en 11.14 a partir del cual el desplazamiento de dicha banda deja de ser significativo. La forma de la banda también cambia; de manera que conforme aumenta el valor del pH esta pasa de ser una banda ancha con un perfil relativamente curvado a una banda algo más estrecha y con un perfil más agudo.

Por otro lado en estos espectros también se observa la presencia de una serie de bandas hacia 1400 cm^{-1} (bandas c, d), características de vibraciones de tensión asimétrica C-O en los carbonatos, indicando que las muestras durante el proceso de síntesis y caracterización posterior, al estar en contacto con la atmósfera sufren cierta carbonatación.

Al objeto de hacer un análisis más profundo de las bandas que constituyen los espectros de la Fig. V.7 (a), y a modo de ejemplo se presentan en la Fig. V.8 los espectros de FTIR de los geles **C2** (pH de 9.26) y **C4** (pH de 11.14). Así mismo en la Tabla V.9 se presenta las frecuencias de vibración de dichos geles.

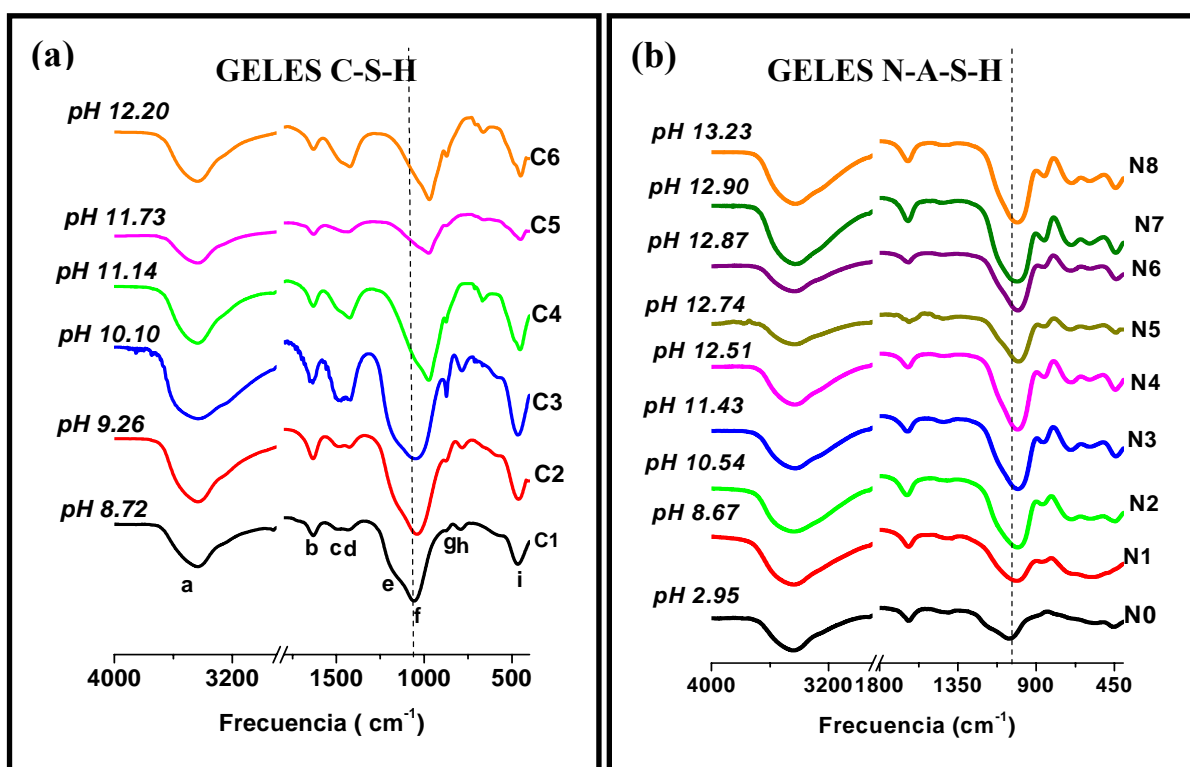


Fig V.7 Espectros FTIR de geles (a) **C-S-H** con la misma relación Ca/Si inicial ($(\text{Ca/Si})_i=1$) y diferente pH de síntesis; (b) **N-A-S-H** con la misma relación Si/Al inicial ($(\text{Si/Al})_i=1$) y diferente pH de síntesis.

Centrando la atención en el espectro **C2** (pH 9.26) de la Figura V.8 se puede observar que en este caso la banda principal que corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica (ν_{as}) Si-O aparece en torno a 1041 cm^{-1} , frecuencia de vibración

característica de geles ricos en sílice [13,14]. Es decir, todo parece indicar que los productos sintetizados por debajo de un valor de pH en torno a 11 son geles muy ricos en sílice.

Fig. V.8 Espectros FTIR de los geles C-S-H, C2 y C4

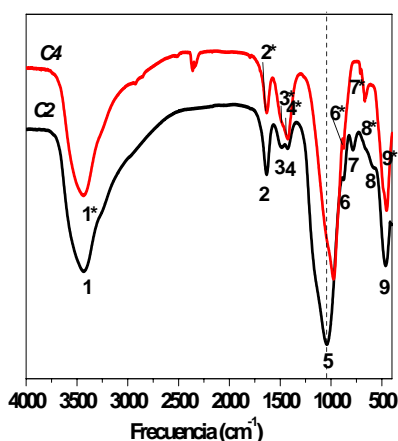


Tabla V. 9 Asignación de las bandas de los geles C2 y C4

B	Gel C2 (cm ⁻¹)	Asignación	B	Gel C4 (cm ⁻¹)	Asignación
1	3434	$\nu_{as} O-H$	1*	3429	$\nu_{as} O-H (H_2O)$
2	1632	$\partial H-O-H$	2*	1632	$\partial H-O-H (H_2O)$
3	1486	$\nu_{as} C-O CO_3^{2-}$	3*	1480	$\nu_{as} C-O (CO_3^{2-})$
4	1428	$\nu_{as} C-O CO_3^{2-}$	4*	1444	$\nu_{as} C-O (CO_3^{2-})$
5	1041	$\nu_{as} Si-O$	5*	975	$\nu_{as} Si-O$ (Gel C-S-H)
6	874	$\delta O-C-O (CO_3^{2-})$	6*	875	$\delta O-C-O (CO_3^{2-})$
7	784	$\delta Si-O-Si$	7*	714	$\delta O-C-O (CO_3^{2-})$
8	578	$\delta O-Si-O$	8*	662	$\delta Si-O-Si$
9	464	$\delta O-Si-O (SiO_4 Td)$	9*	452	$\delta O-Si-O (SiO_4 Td)$

B: Banda, ν_{as} : vibraciones de tensión asimétrica δ : vibraciones de deformación

Para el caso del gel C4, sintetizado a un valor de pH por encima de 11, se observa que su espectro de FTIR presenta unas bandas de vibración que coinciden con las típicas bandas de vibración descritas en la bibliografía para un gel C-S-H [8,14]. Según Ping Yu y colaboradores [14], la banda principal del gel que aparece en este caso hacia 975 cm⁻¹ (banda 5), puede ser asignada a vibraciones de tensión Si-O correspondientes a tetraedros de sílice dispuestos en forma de unidades Q². Pero además de la banda principal, dicho gel presenta otras bandas en torno a los 662 cm⁻¹ y 450 cm⁻¹ (ambas asociadas a vibraciones de deformación Si-O-Si de los tetraedros de silicio), también típicas de geles C-S-H [14]. El desplazamiento de la banda principal a valores de frecuencia inferior conforme aumenta el pH podría ser indicativo de que un mayor contenido de calcio esta entrando en la estructura de la fase formada indicando una progresiva depolimerización de las cadenas de silicatos. Es decir, que a medida que aumenta el pH de síntesis se obtienen geles más ricos en calcio y menos polimerizados. Finalmente indicar que los espectros FTIR de los geles C-S-H sintetizados por este

procedimiento son también similares a los descritos en la bibliografía pero sintetizados a través de otras metodologías experimentales [15,16].

Las bandas que presentan todos los espectros FTIR de los geles C-S-H hacia 3420 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} corresponderían respectivamente a vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces O-H y vibraciones de deformación O-H-O del agua [5]. El gel C-S-H, silicato cálcico hidratado incorpora agua en su composición.

Si ahora se centra la atención en los espectros de FTIR de los *geles N-A-S-H* (Ver Fig. V.7 (b)) se observa que estos son muy diferentes de los espectros FTIR de los geles C-S-H. La posición de la banda principal de los espectros (banda correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O (T= Si ó Al)), presenta un perfil mas redondeado y aparece hacia frecuencias mayores que en el caso de los geles C-S-H. Dicha banda también se desplaza ligeramente hacia frecuencias menores a medida que aumenta el pH del sistema, hasta alcanzar un valor (~ 12.5) a partir del cual los espectros de los geles sintetizados con relación inicial Si/Al de 1 son prácticamente idénticos. Así a partir de valores de pH en torno a 12.5 la posición de la banda principal se sitúa alrededor de los 1006 cm^{-1} .

Para valores de pH “ligeramente” alcalinos (8.67 y 10.54), los espectros FTIR de los geles *N1* y *N2* presentan bandas muy anchas y poco definidas. En estos casos el centro de gravedad de la banda principal se sitúa sobre una frecuencia de 1012 cm^{-1} . Por otro lado, si se centra la atención en el gel *N0*, gel sintetizado a valores de pH de 2.95 (pH ácido), se observa que lo que se forma es únicamente una pequeña cantidad de un gel rico en silicio. La cantidad de gel precipitada en estas condiciones de pH fue tan pequeña que con ella solo se pudo realizar un análisis de FTIR. El análisis por FTIR de este gel mostró la presencia de una banda de tensión asimétrica Si-O hacia 1060 cm^{-1} . Todo parece indicar que en estas condiciones de pH, el producto precipitado es un gel muy rico en sílice en lugar del gel N-A-S-H deseado.

Si al igual que para los geles C-S-H, se realiza un estudio minucioso de cualquiera de los espectros FTIR de la Fig. V.7 (b) como puede ser el caso del gel *N4* que se presenta en la Fig. V.9, se deduce que estamos produciendo materiales con una nanoestructura

muy semejante a la que desarrollan los geles procedentes de la activación alcalina de las cenizas volantes o el metacaolín [9,17-19]. Así, la banda correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica T-O que en los geles de esta investigación se sitúa en 1002 cm^{-1} podría compararse con la banda característica de vibraciones de tensión de T-O de la ceniza activada, que suele aparecer sobre los 1000 cm^{-1} (Ver Tabla V.10) [19].

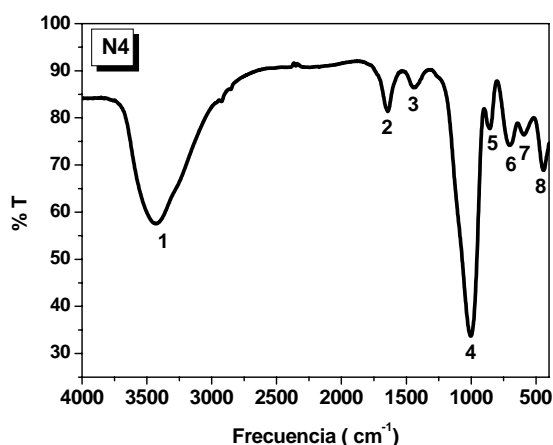


Fig. V.9 Espectro FTIR del gel N4

Tabla V.10. Frecuencias de vibración del gel N4

Banda	Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
1	3428	$\nu_{\text{as}} \text{O-H (H}_2\text{O)}$
2	1641	$\delta \text{H-O-H (H}_2\text{O)}$
3	1442	$\nu_{\text{as}} \text{C-O (CO}_3^{2-})$
4	1002	$\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$
5	857	$\delta \text{O-C-O (CO}_3^{2-})$
6	702	$\delta \text{O-Si-O}$
7	592	$\delta \text{Si-O-Si/ Si-O-Al}$
8	442	$\delta \text{SiO}_4 \text{ (Td)}$ (O-Si-O)

ν_{as} : vibraciones de tensión asimétrica δ : vibraciones de deformación;
Td:tetraedro

Cuando se comparan los espectros FTIR correspondientes a los geles N-A-S-H con los espectros FTIR de los geles C-S-H (previamente discutidos) se observa que estos últimos, en la zona de $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, solo presentan una banda ($\sim 660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$) mientras que los espectros de los geles N-A-S-H tienen dos bandas (bandas 6 y 7): una hacia $690\text{-}700$ y otra hacia 592 cm^{-1} . Según la teoría de los aluminosilicatos estas últimas se asocian a las vibraciones de los tetraedros que forman las denominadas “**Secondary Building Units (SBU)**” y fragmentos de la red de aluminosilicatos [20-22]. También se denominan “**Bands due to pseudo-lattice vibrations of structural units**”. Son las bandas características de los anillos dobles o aislados que conforman la estructura del material, y/o de las uniones de los tetraedros TO_4 . Así, cualquier cambio originado por la formación de estructuras tridimensionales como resultado de la conexión entre anillos, genera en esta zona variaciones en el número, forma y posición de las bandas. Modificaciones en la relación Si/Al también modifica esta zona del

espectro. Así, mientras la primera banda se asocia a las vibraciones internas de deformación simétrica de los tetraedros TO_4 la segunda se asocia a vibraciones externas; en concreto la banda entre $650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ se asocia a la presencia de anillos dobles [20-22].

Finalmente, la banda que aparece hacia 445 cm^{-1} asignada a las vibraciones de deformación (“*bending*”) internas de los enlaces T-O, apenas si se modifica ya que su intensidad no depende del grado de cristalización. Con respecto a la carbonatación de estos geles se observa que esta se produce en menor extensión que en el caso de los geles C-S-H.

Los espectros FTIR de los geles N-A-S-H, al igual que en el caso de los geles C-S-H, también incorporan moléculas de agua en su composición. Las bandas que aparecen hacia 3440 y 1630 cm^{-1} corresponderían respectivamente, de nuevo a vibraciones de tensión y de deformación del agua [5,6].

La primera conclusión que se podría extraer de la comparación de los resultados obtenidos por FTIR de los geles C-S-H con respecto a los geles N-A-S-H, es que se trata de geles completamente diferentes no solo en su composición química sino también en su estructura. Los geles C-S-H, silicatos cálcicos hidratados presentan estructuras muy diferentes a las que presentan los geles N-A-S-H, silicoaluminatos alcalinos hidratados.

➤ Análisis de las frecuencias de vibración T-O mediante deconvolución de los espectros FTIR

Con el objeto de profundizar en el conocimiento de la estructura tanto de los geles C-S-H como de los geles N-A-S-H se realizó un estudio más exhaustivo de la banda principal correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica del enlace Si-O (T-O en el caso de los geles N-A-S-H) en la región comprendida entre 700 y 1300 cm^{-1} . Para ello se llevó a cabo una deconvolución de la señal generada en esta zona del espectro, utilizando un programa informático¹ basado en ajustar la curva inicial (superposición de

¹ El programa empleado para realizar la deconvolución fue el ORIGIN 8.0

los picos que la componen) con el espectro original. El coeficiente de regresión (r^2) nos indica si el ajuste es adecuado, (el ajuste óptimo es el que equivale a un coeficiente de regresión de 1).

En la Fig. V.10 (a) se muestra la banda principal deconvolutada de algunos geles C-S-H seleccionados (C1, C2, C4 y C5). Así mismo la Fig. V.10 (b) muestra la correspondiente banda deconvolutada de los geles N-A-S-H seleccionados (N0, N2, N5 y N8). Para todos los casos el ajuste presentó un coeficiente de regresión superior a 0.99. Las Tablas V.11 y V.12 recogen, respectivamente, los valores de las frecuencias correspondientes a las componentes resultantes de la deconvolución de todos los geles C-S-H y N-A-S-H sintetizados con diferente valor de pH.

Si se centra la atención en los **geles C-S-H** (Ver Tabla V.11), la deconvolución de la banda en sus diferentes componentes permite diferenciar entre dos tipos de geles. Los geles **C1, C2 y C3**, que poseen tres componentes: una primera componente que aparece a una frecuencia de aproximadamente $870\text{-}875\text{ cm}^{-1}$, que probablemente corresponde a vibraciones de deformación O-C-O de los carbonatos, y otras dos componentes, hacia $1050\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ y $1170\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$, que se asemejan a las bandas características de los tetraedros de silicio Q^3 y Q^4 en un gel de sílice [14].

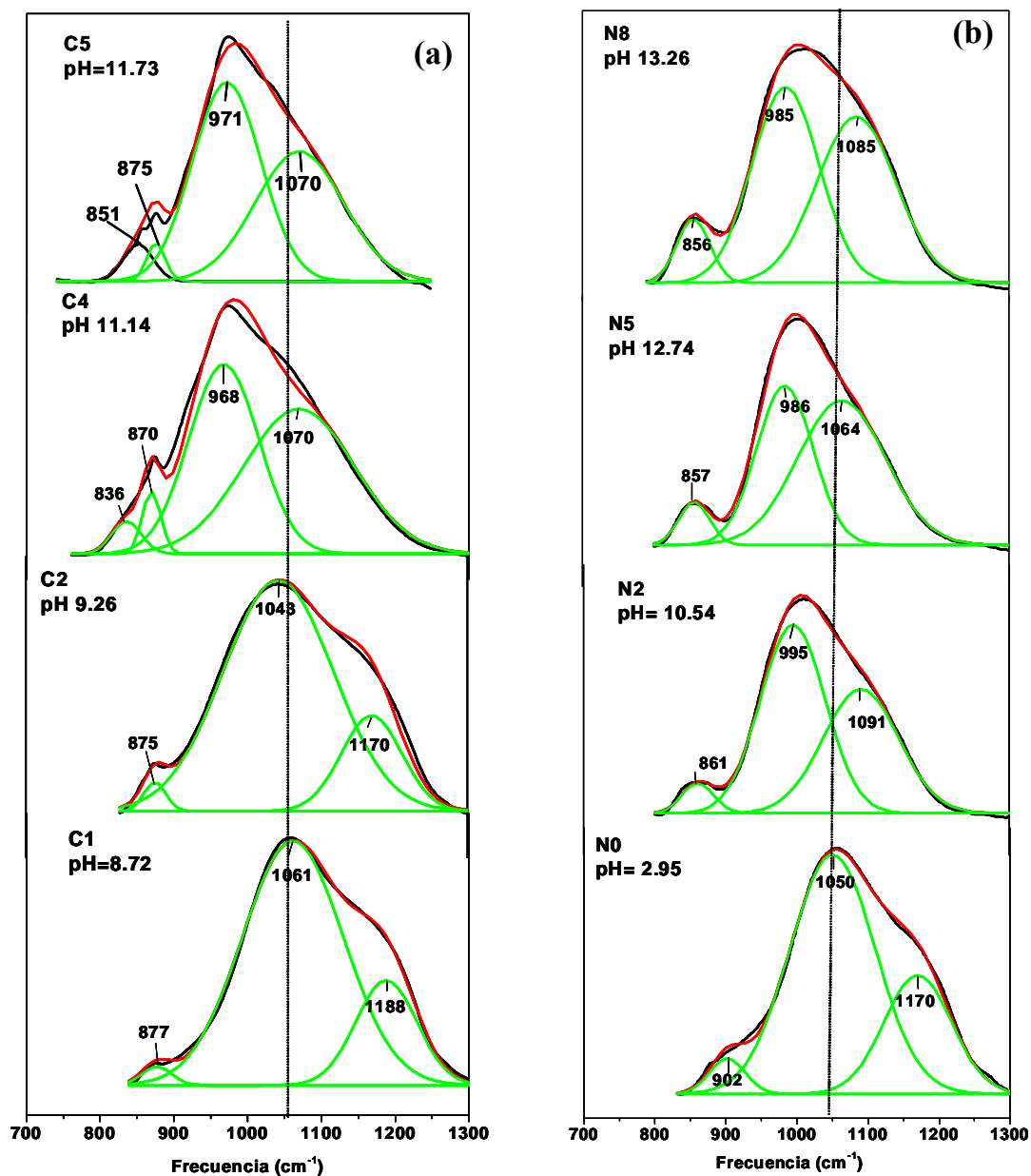


Fig. V.10 Espectros deconvolutados de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O (T = Si ó Al); **(a)** de los geles C-S-H con diferentes valores de pH; **(b)** de los geles N-A-S-H con diferentes valores de pH

Tabla V.11. Posición de Frecuencia (cm^{-1}) (**F**) y Área (%) (**A**) de las componentes deconvolutadas en geles C-S-H (diferente pH)

GEL	F	A	F	A	F	A	F	A	F	A	F	A
C1 (8.72)	-	-	877	1.78	-	-	-	-	1061	77.90	1188	20.30
C2 (9.26)	-	-	875	2.00	-	-	-	-	1043	79.90	1170	18.10
C3 (10.10)	-	-	-	-	-	-	-	-	1095	76.90	1211	23.10
C4 (11.14)	836	3.00	870	3.70	968	42.40	1070	50.90	-	-	-	-
C5 (11.73)	851	4.10	875	2.60	971	50.70	1070	42.60	-	-	-	-
C6 (12.20)	845	2.60	875	2.50	973	51.90	1075	43.00	-	-	-	-

Tabla V.12. Posición de Frecuencia (cm^{-1}) (**F**) y Área (%) (**A**) de las componentes deconvolutadas en geles N-A-S-H (diferente pH)

GEL	F	A	F	A	F	A	F	A	F	A
N0 (2.95)	-	-	902	4.20	-	-	1050	68.83	1170	26.97
N1 (8.67)	870	2.27	-	-	-	-	1017	72.70	1120	25.03
N2 (10.54)	861	4.20	995	54.00	1091	41	-	-	-	-
N3 (11.43)	855	6.80	977	32.55	1071	60.65	-	-	-	-
N4 (12.51)	855	6.39	985	43.63	1078	49.76	-	-	-	-
N5 (12.74)	857	6.22	986	37.37	1064	56.14	-	-	-	-
N6 (12.87)	856	5.95	983	41.89	1076	52.16	-	-	-	-
N7 (12.90)	859	5.57	986	39.35	1073	55.08	-	-	-	-
N8 (13.23)	856	7.54	985	46.20	1085	46.26	-	-	-	-

Por lo tanto el análisis del espectro FTIR deconvolutado (Fig. V.10 (a)) de estos geles C-S-H (C1, C2 y C3) en función de sus componentes pone de manifiesto que se trata de geles ricos en sílice, o de geles de sílice que han incorporado una pequeña cantidad de calcio en su composición. La componente típica de unidades Q^2 de un gel C-S-H que aparece en torno a 970 cm^{-1} , no aparece en este grupo de señales producto de la deconvolución de la banda envolvente, aunque no se descarta que esta señal pudiera estar incluida en la componente de 1050 cm^{-1} (componente de gran anchura y área).

Por otro lado los geles sintetizados a valores de pH superiores a 11.14, difieren notablemente de los geles anteriores. En el caso de los espectros de los geles **C4**, **C5** y **C6** se pueden distinguir 4 componentes. Además de la banda correspondiente a los carbonatos (hacia valores de frecuencia de 870 cm^{-1}) aparece una nueva banda hacia 835 cm^{-1} , que podría corresponder a las vibraciones de tensión simétricas de los enlaces Si-O [14]. Adicionalmente se observan otras dos componentes cuyos máximos aparecen a los 970 cm^{-1} y a los 1070 cm^{-1} respectivamente. La componente que aparece hacia 970 cm^{-1} , correspondería a un gel C-S-H, (ν_{as} Si-O, unidades Q^2 [14]) mientras que la otra componente podría corresponder a restos de un gel rico en sílice. En definitiva se podría pensar que estos geles estarían en realidad constituidos por una mezcla de gel C-S-H con un gel rico en sílice.

Si se representa la evolución de las frecuencias de las bandas principales de nuestros geles (las que aparecen entorno a los 970 cm^{-1} y a 1070 cm^{-1}) en función del pH (solo para sistemas preparados a $\text{pH} > 11$) se observa que dichas bandas aparecen siempre prácticamente en la misma posición (Ver Fig. V.11 (a)), independientemente del pH de síntesis. Sin embargo al hacer lo mismo con las áreas se observa que la superficie ocupada por la componente correspondiente al gel C-S-H, que aparece hacia 970 cm^{-1} , aumenta significativamente al aumentar el pH de síntesis (Ver Fig. V.11 (b)), mientras que simultáneamente la componente correspondiente al gel rico en sílice disminuye. En resumen, todo parece indicar que el valor del pH no solo es determinante en la síntesis de los geles C-S-H sino que también lo es en su cinética de formación.

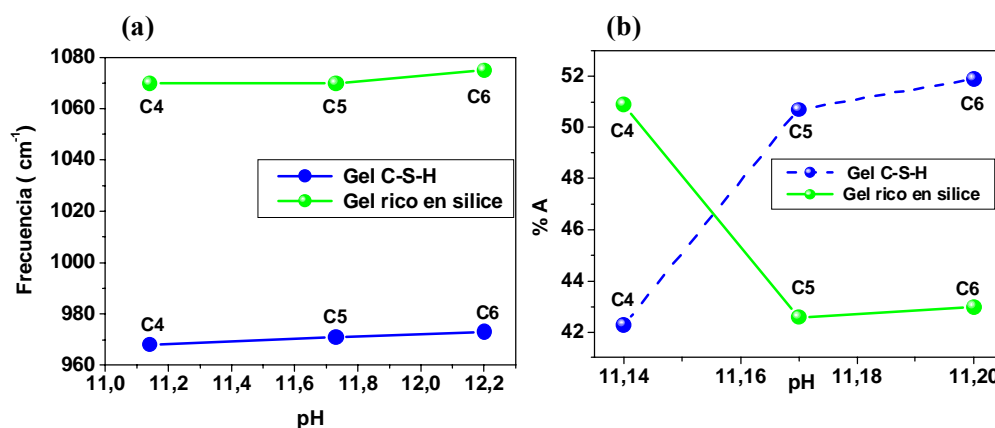


Fig. V.11 (a) Evolución de la **frecuencia (cm^{-1})** de los componentes deconvolutadas de los geles C-S-H con el pH; **(b)** Evolución del **área (%)** de los componentes deconvolutadas de los geles C-S-H con el pH

Si ahora centramos la atención en los espectros deconvolutados de la banda principal de los **geles N-A-S-H**, (Fig. V.10 (b)) lo primero que se observa es que la banda correspondiente al gel **N0** (pH 2.95) es muy diferente a la banda del resto de los geles. Todo parece indicar que efectivamente este gel N0 se trataría básicamente de un gel de sílice, con una componente principal cuyo máximo se sitúa en una frecuencia de 1050 cm^{-1} y con una segunda componente hacia 1170 cm^{-1} .

Conforme aumenta el valor del pH de síntesis del gel se observa un desplazamiento de la posición de las componentes hacia frecuencia menores, hasta llegar a un valor de pH (12.5) a partir del cual la frecuencia a la que aparecen las componentes es prácticamente la misma: una primera componente, que aparece hacia los 860 cm^{-1} , y otras dos componentes, que aparecen alrededor de 985 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} respectivamente. Para este tipo de geles la deconvolución de la banda principal genera unos resultados (tanto en la forma como a la frecuencia a la que se sitúan las componentes) muy diferentes que en el caso de los geles C-S-H.

Según trabajos de M. Criado y colaboradores [18,23] en este tipo de geles (geles N-A-S-H obtenidos por activación alcalina de cenizas volantes) se pueden distinguir entre dos tipos de enlace Si-O: enlaces Si-O (Si) puente y enlaces Si-O terminales, ambos

localizados en el rango de frecuencias de $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Las bandas originadas por las vibraciones puente aparecen a frecuencias mayores debido a que poseen una mayor constante de fuerza. Por lo tanto, en nuestros geles N-A-S-H sintéticos, la componente que aparece hacia 990 cm^{-1} se podría asignar a los enlaces terminales y la componente que aparece hacia 1085 cm^{-1} a los enlaces puente (Ver Tabla V.12). La componente que aparece hacia 860 cm^{-1} podría ser debida a tensiones C-O de los carbonatos, aunque en esta zona también aparecen las tensiones simétricas de los enlaces T-O (T: Si o Al) y las vibraciones T-O del aluminio tetraédrico [17].

Si se procede del mismo modo que en el caso de los geles C-S-H y se representa la evolución de la frecuencia a la que aparece cada componente de la banda deconvolutada en función del pH de síntesis (para el caso de los geles N-A-S-H con un valor de pH superior a 10), se puede ver que esta disminuye hasta llegar a un valor de pH aproximadamente de 12 a partir del cual la frecuencia de las componentes deconvolutadas permanece prácticamente constante. (Ver Fig. V.12 (a)). Si también se representa el área que ocupa cada componente deconvolutada en función del pH de síntesis se observa que el área correspondiente a la componente de los enlaces terminales para el gel N2 (sintetizado a un valor de pH de 10.5) es mayor que la de la componente de los enlaces puente (Ver Fig. V.12 (b)), pero a partir de este valor de pH los mayores porcentajes de área corresponden a los enlaces puente, lo que puede ser indicativo de que el gel N-A-S-H sintetizado a elevados valores de pH presenta una estructura más polimerizada. Es decir, los geles precipitados a bajos valores de pH se asemejarían más a geles de sílice o geles de sílice que han incorporado ciertas cantidades de aluminio en su composición, sin embargo a partir de cierto valor de pH (aproximadamente 12) los geles producidos serían geles N-A-S-H, aluminosilicatos alcalinos, semejantes estructuralmente a los obtenidos en la activación alcalina de las cenizas volantes [9,17-18].

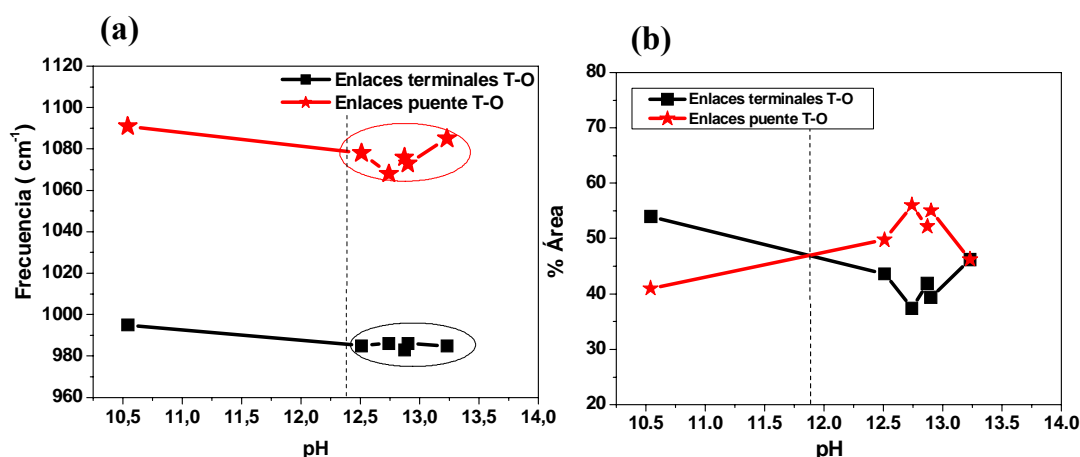


Fig. V.12 (a) Evolución con el pH de la **frecuencia (cm^{-1})** de las componentes de la banda principal en el espectro de FTIR en geles N-A-S-H; **(b)** Evolución con el pH del **área (%)** de las componentes principales de la banda principal en el espectro de FTIR en geles N-A-S-H.

➤ *Estudio de los residuos obtenidos tras el lavado de los geles*

Una vez sintetizados los geles (tanto para el caso de los geles C-S-H como el de los geles N-A-S-H) y tras lavarlos con volúmenes adecuados de agua desionizada decarbonatada hasta pH neutro, se observó la precipitación de un residuo en las aguas de lavado. Dichos residuos fueron analizados por FTIR. En el caso de los geles C-S-H, los espectros FTIR de todos los residuos obtenidos mostraban las mismas bandas de vibración. A modo de ejemplo se presenta en la Fig. V.13 (a) el espectro de FTIR del residuo correspondiente al gel C4. En el caso de los geles N-A-S-H se observó un fenómeno similar, el análisis de FTIR de los residuos de lavado de estos geles mostró idénticas bandas de vibración. A modo de ejemplo en la Fig. V.13 (b) se presenta el espectro de FTIR correspondiente al residuo N4.

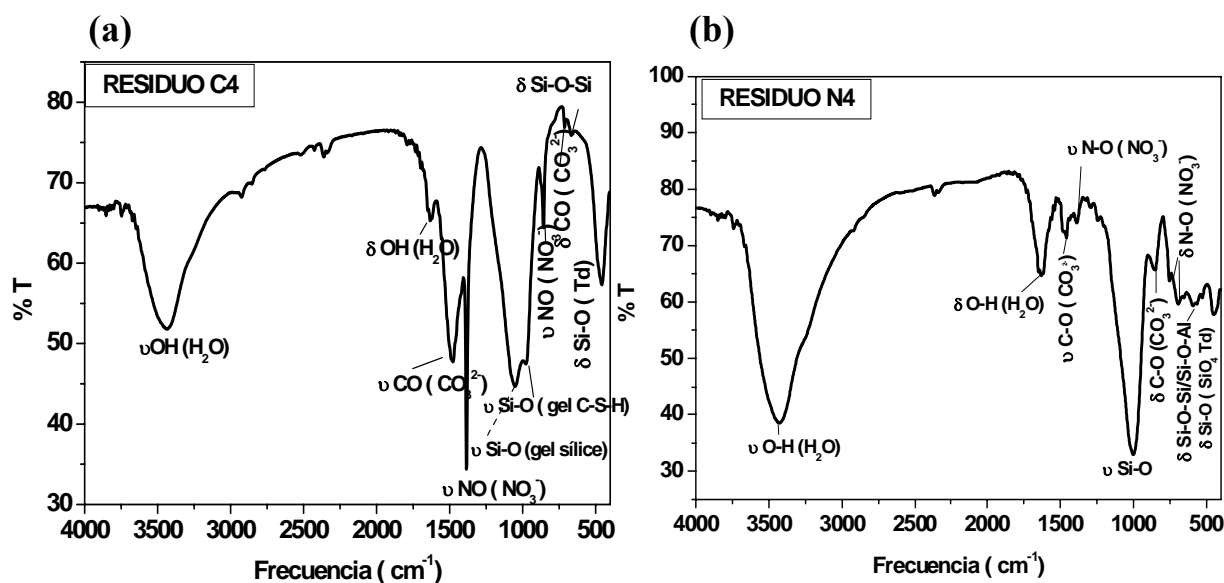


Fig. 13 Espectros FTIR de los residuos precipitados en las aguas de lavado de los geles (a) C4; (b) N4

En ambos casos se observa que los residuos están constituidos por una mezcla de carbonatos, nitratos y restos del propio gel. En el caso del residuo correspondiente a los geles C-S-H también se detecta la presencia de una banda que correspondería a restos de un gel rico en sílice.

V.3.1.1.3 Estudio por microscopia electrónica de barrido (SEM/EDX)

Con el fin de estudiar el efecto del pH sobre la morfología de las partículas que constituyen los diferentes tipos de geles y sobre la evolución en su composición química se procedió a realizar un estudio por SEM/EDX de algunas muestras significativas.

En relación a la morfología de los geles C-S-H, a través del microscopio se observó que se trataba de geles bastante homogéneos, mostrando conjuntos de partículas con morfología globular (Ver Fig. V.14). A modo de ejemplo en la Figura V.14 se presentan, las imágenes de dos geles seleccionados (geles **C1** y **C4**) representativos de los resultados generales, así como su microanálisis por EDX.

En relación a la morfología, para el caso del **gel C1**, sintetizado a un valor de pH menor, este presenta, en líneas generales, un tamaño de partícula mayor. Sin embargo el **gel C4**

sintetizado a valores de pH superior, presenta una morfología mas compacta con un tamaño de partícula inferior. En lo que respecta a su composición química los resultados obtenidos por EDX sobre diferentes zonas del gel, indican que la composición química de estos geles esta basada en calcio y silicio. Se observa que la relación Ca/Si experimental medida en los diferentes análisis (se analizaron mas de 15 puntos por muestra) se mantiene prácticamente constante en las diferentes zonas analizadas en el gel. El gel **C4**, sintetizado a un valor de pH de 11.14 presenta una relación Ca/Si experimental media de 0.65 ± 0.03 ; es decir, incorpora mayor cantidad de calcio en su estructura que el gel **C1** (pH =8.72) con una relación Ca/Si experimental media de 0.22 ± 0.02 . En cualquier caso los resultados obtenidos del análisis por EDX muestran relaciones Ca/Si inferiores a las esperadas en función de las relaciones Ca/Si iniciales de 1.

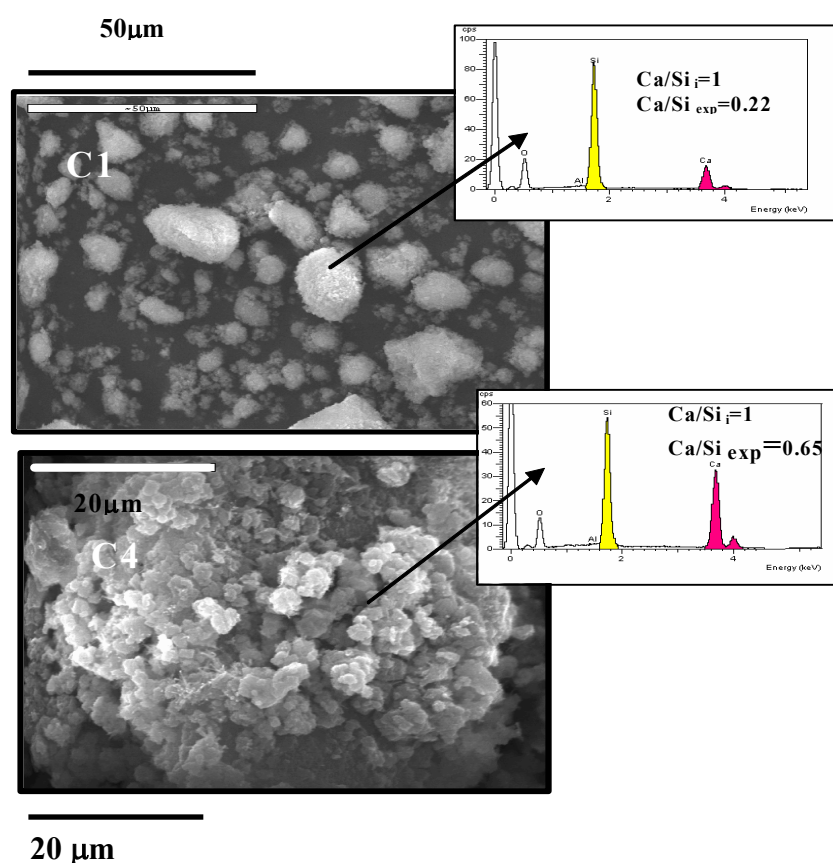


Fig. V.14 Micrografías de los geles **C1** y **C4** y datos analíticos (EDX) de los mismos geles

Si ahora centramos la atención en los geles N-A-S-H, se observa que la morfología de todos estos geles sintetizados a valores de pH básicos, excepto el N1 (sintetizado a un valor de pH de 8.67) presentan una tipología de partícula similar (morfología globular) al caso de los geles C-S-H, si bien el tamaño de partícula es menor lo cual se corresponde con la elevada superficie específica que presentan estos geles (Ver Fig. V.15). En relación a la composición química, los análisis EDX confirmaron que la composición química de estos geles está basada en silicio, aluminio y sodio.

Las Figuras V.15 (a) y (b) muestran, a modo de ejemplo, el aspecto físico de uno de los geles sintetizados (**gel N8**) así como su análisis elemental semicuantitativo obtenidos por EDX. Así mismo las figuras V.16 (a) y (b) muestran respectivamente la morfología y el análisis elemental semicuantitativo correspondiente al gel **N1**.

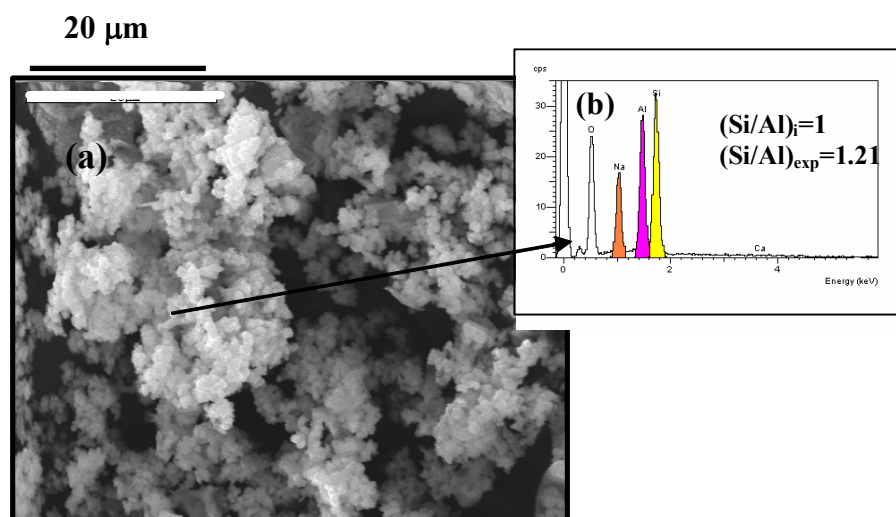


Fig. V.15 (a) Micrografía del gel N8; (b) análisis semicuantitativo del gel N8

Como se puede observar en la Fig.V.15 (a) el gel **N8** presenta efectivamente esa morfología globular, similar a la que presentan otros geles N-A-S-H descritos en la bibliografía [24]. La relación Si/Al experimental medida en este gel fué de 1.21 ± 0.03 , ligeramente superior al valor inicialmente programado. Sin embargo, para el caso del gel **N1**, sintetizado a un valor de pH relativamente bajo (8.67), la morfología y la composición química del gel es diferente (presenta una morfología compacta con un tamaño de partícula mayor), siendo en este caso el aluminio el elemento químico

mayoritario (la relación Si/Al experimental es de 0.38 ± 0.03 , mucho menor que el valor inicial, Ver Fig. V.16).

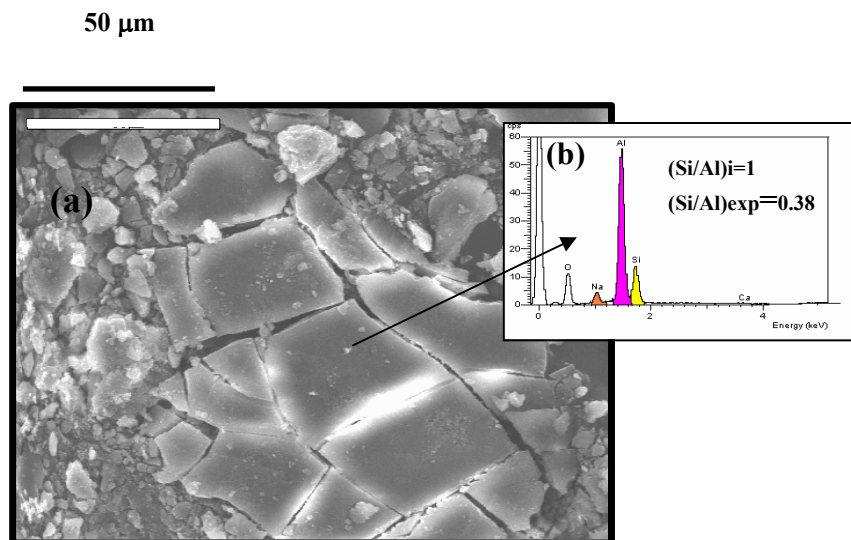


Fig. V.16 (a) Micrografía del aspecto físico del gel N1; **(b)** Análisis semicuantitativo del gel N1

En las Figuras V.17 (a) y (b) se representan respectivamente las relaciones Ca/Si y Si/Al medidas experimentalmente por EDX tanto en los geles C-S-H como en los geles N-A-S-H en función del pH de síntesis.

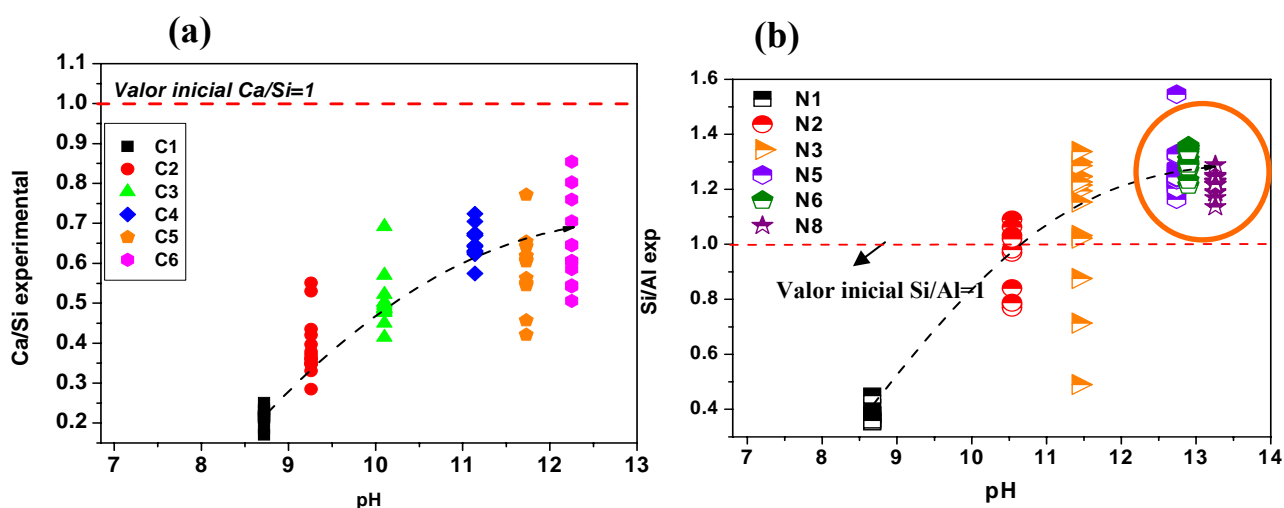


Fig. V.17 (a) Relaciones Ca/Si experimentales de los geles C-S-H en función del pH; **(b)** Relaciones Si/Al experimentales de los geles N-A-S-H en función del pH

Los resultados de la Fig. V.17 (a) muestran que para el caso de los geles C-S-H existe una fuerte dependencia de la relación Ca/Si experimental (medida por EDX) con el pH de síntesis hasta llegar a un cierto valor de pH (aproximadamente 11) a partir del cual la relación Ca/Si experimental se mantiene prácticamente constante. También se observa que las relaciones Ca/Si experimentales son menores que las iniciales siendo esta diferencia mayor a valores de pH más bajos. Así, para bajos valores de pH los geles presentan un mayor contenido en sílice (menores relaciones Ca/Si experimentales). Al aumentar el valor del pH los geles incorporan mas calcio a su composición presentando por tanto mayores relaciones Ca/Si experimentales.

Las menores relaciones Ca/Si experimentales obtenidas pueden estar justificadas, por el hecho de que los geles han sido sintetizados en atmósfera de laboratorio, es decir, sin evitar la carbonatación, lo que justifica que la relación Ca/Si disminuya con respecto al valor inicialmente programado [25]. El calcio del gel reacciona con el CO₂ atmosférico provocando un descenso de la relación Ca/Si.

Para el caso de los geles N-A-S-H, al igual que ocurre en el caso de los geles C-S-H, el pH juega un papel importante en la composición química. Las relaciones Si/Al experimentales medidas en estos geles, son diferentes a las iniciales ($(Si/Al)_i = 1$) y de hecho varían en función del pH de síntesis. A medida que aumenta el valor del pH, la relación Si/Al aumenta hasta llegar a valores de pH (aproximadamente 12.5) a partir del cual la relación Si/Al experimental se mantiene constante e igual a 1.2-1.3. En este caso los valores experimentales obtenidos son superiores a los iniciales, por ello no se descarta la posibilidad de la formación, junto con el gel N-A-S-H, de alguna fase que incorpore aluminio en su composición (del tipo Al(OH)₃) y por lo tanto la cantidad de aluminio libre que pueda formar parte del gel N-A-S-H sea menor. Para el caso concreto del gel N1 el elevado contenido en aluminio detectado en el análisis por EDX induce a pensar que este gel no se trate de un gel N-A-S-H, sino que es una mezcla de un Al(OH)₃ que precipita íntimamente ligado a un gel de sílice.

Por otro lado se observa que, para valores de pH superiores a 12.5, desde el punto de vista de la composición elemental, los geles son bastante homogéneos, es decir, las relaciones Si/Al experimentales se mantienen constantes en los análisis realizados en

diferentes puntos de la muestra (se realizó un mínimo de 15 análisis en diferentes regiones de la muestra).

V.3.1.1.4 *Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)*

Con el fin de completar la caracterización de los geles se seleccionaron algunos para su estudio por NMR. Los núcleos analizados fueron ^{29}Si (para el caso de los geles C-S-H) y ^{29}Si y ^{27}Al (para el caso de los geles N-A-S-H). En la Fig. V.18 se muestra los espectros de ^{29}Si -NMR correspondientes a los geles C-S-H seleccionados, **C2**, **C4** y **C6**.

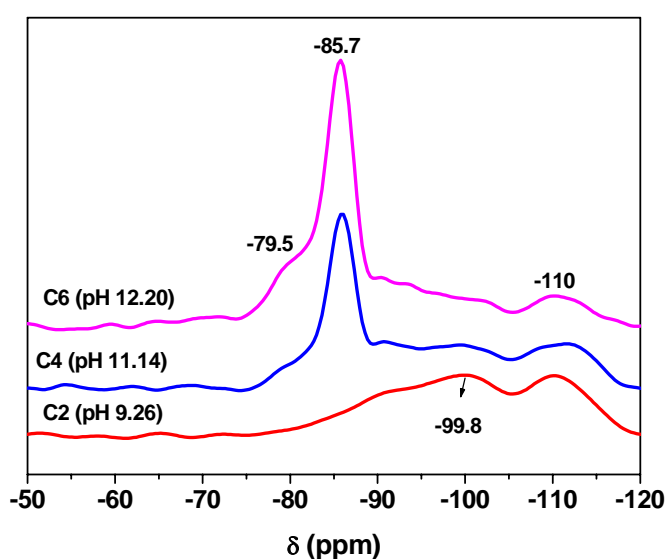


Fig. V.18 Espectros de NMR-MAS de ^{29}Si de los geles **C2**, **C4** y **C6**

Si centramos la atención en dicha Fig. V.18 se observa que en función del pH de síntesis, el espectro de ^{29}Si del gel precipitado varía considerablemente. Si nos fijamos más concretamente en el espectro correspondiente al gel **C2**, sintetizado a valores de pH 9.26, se observa que su perfil es muy diferente de los otros dos restantes, sintetizados a un pH más alcalino. En este caso se observa la presencia de una señal muy amplia y muy poco definida, indicativa de una fase de muy escaso orden estructural, con un desplazamiento químico comprendido entre -80.0 ppm y -120.0 ppm. Esta señal presenta dos máximos hacia -99.8 ppm y hacia -110.0 ppm, que de acuerdo con la bibliografía podrían corresponder con unidades polimerizadas (Q^3 y Q^4) de la sílice amorfa [3,26]. Parece obvio que este valor de pH precipita un gel de sílice y no se

favorece la formación de gel C-S-H a pesar de que la relación Ca/Si inicial es de 1. Estos datos confirman lo interpretado previamente a través de otras técnicas.

Sin embargo, conforme aumenta el pH de síntesis, el perfil del espectro varía su forma considerablemente. En el gel **C4**, sintetizado a un valor de pH de 11.14 se observa la presencia de un pico agudo e intenso hacia -85.7 ppm, pico que se hace más intenso en el gel **C6** (pH 12.20). Este pico de acuerdo con la bibliografía [8,26] correspondería con unidades Q^2 (tetraedros de sílice en posiciones media de cadena) típicas de un gel C-S-H. Tanto en el gel **C4** como en el **C6**, se observa además la presencia de un hombro hacia -79.5 ppm, que se asocia a las unidades Q^1 del gel C-S-H [8,26]. La forma de estos dos picos se hace mas definida conforme aumenta el pH de síntesis, lo que podría ser indicativo de un mayor ordenamiento estructural. También, se detecta en la muestras **C4** y **C6**, junto a las señales características de los geles C-S-H, una nueva señal hacia -110.0 ppm, que se asignaría de nuevo a unidades Q^4 de la sílice amorfa; es decir, a través de los espectros de ^{29}Si NMR se puede deducir que en nuestros geles **C4** y **C6** junto con el gel C-S-H precipita un gel de sílice.

Si se procede a realizar la deconvolución de estas señales (mediante la ayuda de un programa informático que permite ajustar adecuadamente la curva teórica con el espectro original²), se observa claramente la presencia de diferentes componentes (Ver. Fig. V.19). Así mismo en la Tabla V.13 aparecen los desplazamientos químicos (δ (ppm)) y los porcentajes de área (% A) de las componentes deconvolutadas de estos geles.

Si se centra la atención en el espectro deconvolutado del gel **C2** se observa, efectivamente, un conjunto de componentes muy diferentes de las que presentan el resto de los espectros (geles **C4** y **C6**). En este caso se observa la presencia de unas componentes hacia -92.8 , -100.8 y -110.6 ppm que de nuevo se asocian a unidades Q^3 y Q^4 [3,26] de sílice amorfa. Definitivamente el valor del pH de síntesis condiciona en gran medida la naturaleza del producto precipitado obteniéndose un gel de sílice y no precipitando gel C-S-H a este valor de pH.

² El programa empleado para realizar la deconvolucion de los espectros de NMR fue el “dmfit program”.

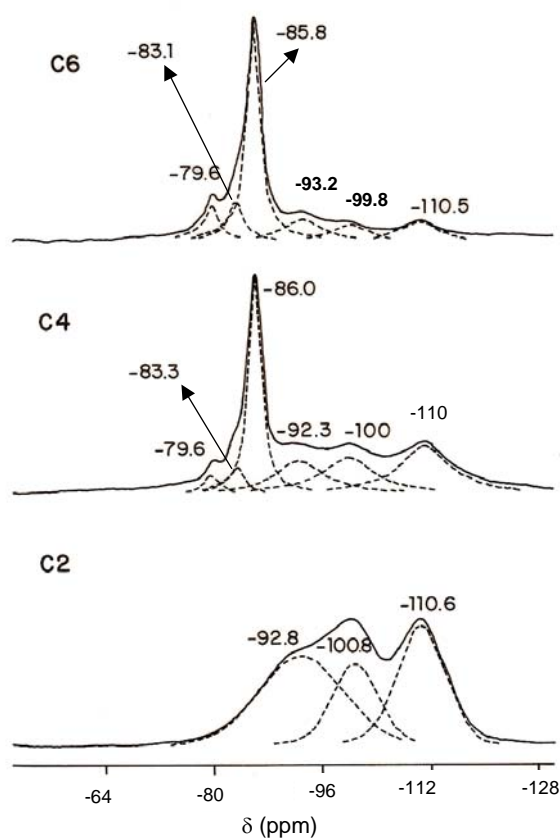


Fig. V.19 Espectros deconvolutados de NMR-MAS de ^{29}Si de los geles C2, C4 y C6

Tabla V.13 Desplazamientos químicos (δ (ppm)) y Áreas (% A) de las componentes deconvolutadas de los geles C2, C4 y C6

C2		C 4		C6	
$\delta(\text{ppm})$	%A	$\delta(\text{ppm})$	%A	$\delta(\text{ppm})$	%A
-	-	-79.6	3.10	-79.6	9.22
-	-	-83.30	4.53	-83.1	10.28
-	-	-86.0	31.09	-85.8	52.92
-92.8	43.79	-92.3	17.79	-93.3	11.07
-100.8	21.83	-100.0	19.05	-99.8	9.44
-110.6	34.39	-101.1	24.44	-110.5	7.07

Sin embargo los geles **C4** y **C6** muestran unas componentes muy diferentes a las del gel **C2**. En ambos casos las componentes que presentan hacia -79.6 y -86.0 ppm de nuevo se asocian respectivamente a unidades Q^1 y Q^2 de un gel C-S-H [8,26]. Pero además, se observa la presencia de otras componentes situadas hacia -92.0, -100.0, y -110.0 ppm, que corresponderían con las unidades Q^3 y Q^4 de restos de un gel de sílice.

Entre las componentes deconvolutadas de los geles **C4** como **C6**, se observa la presencia de una tercera componente situada hacia -83 ppm. La bibliografía pone de manifiesto la existencia de dos tipos de señales Q^2 asociadas a diferentes entornos de los tetraedros de sílice en geles C-S-H con bajas relaciones Ca/Si. Así, Faucon y colaboradores [27] hablan de una señal correspondiente a los tetraedros medios de cadena que aparece en torno a los -85.0 ppm (Q^2) y de una segunda señal que corresponde a las unidades Q^2 puente (Q^2L) (tetraedros puente dentro de la cadena), y que aparece sobre los -82.5 ppm (Ver Fig. V.20). Nuestra señal de -83.0 ppm podría, en consecuencia asociarse a este tipo de unidades

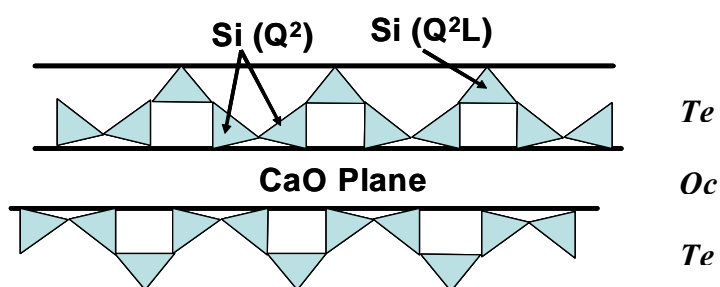


Fig. V.20 Tipos de tetraedros Q^2 según Faucon ([27])

Esta asignación se ha realizado teniendo en cuenta trabajos previos [27] donde se analizó, la estructura del silicato cálcico hidratado (C-S-H), pobremente cristalino y con composición Ca/Si variable a través de los espectros de ^{29}Si NMR. Según estos trabajos, para relaciones Ca/Si de 0.66, los espectros de ^{29}Si del gel C-S-H y de la tobermorita son similares [27]. La estructura resultante podría ser comparada con la estructura Te-Oc-Te de la esmectita, con láminas de tetraedros de silicio de cadenas lineales (planos en la esmectita) y laminas pseudo-octaédricas de poliedros de CaO (Ver Fig. V.20).

Las cadenas de tetraedros de silicatos están constituidas por dímeros conectados por puentes tetraédricos (estructura “dreirketten” análoga a la de la wollastonita). Usando la nomenclatura clásica, se denota a las unidades Q^2 como dímeros conectados por puentes tetraédricos y las unidades $Q^2(L)$ a los tetraedros de silicio puente (Ver Figura V.20). Cada tetraedro Q^2 comparte todos sus oxígenos con el calcio situado en el plano octaédrico o con los tetraedros de $Q^2(L)$. Sin embargo, las unidades $Q^2(L)$ poseen dos oxígenos sin compartir lo cual dejaría en la estructura Te-Oc-Te un balance de carga negativo. Para relaciones Ca/Si entorno a 0.66, los protones H^+ situados en el espacio interlinear Te-Oc-Te proporcionarían la neutralidad de carga.

Un aumento de la relación Ca/Si en el rango de 0.6 a 1.0 se puede obtener por la sustitución de esos protones por iones calcio localizados en el espacio interlaminar. Simulaciones de modelos moleculares han demostrado que tal sustitución produce inestabilidades en la cadena de tetraedros de silicio. La ruptura de las cadenas por el incremento de la relación Ca/Si revela la presencia de unidades Q^1 (tetraedros en posiciones finales de cadena) en la estructura del gel C-S-H. Si se incrementa la relación Ca/Si en el rango de 1.0 a 1.5 es posible la eliminación de estos tetraedros puente y la sustitución de los protones por iones calcio en el espacio entre capas. Como resultado se producirá un descenso en la proporción de unidades $Q^2(L)$ y Q^2 y un incremento de las unidades Q^1 [27]. Es decir, un aumento de la relación Ca/Si disminuye el grado de polimerización y se obtienen espectros con picos más nítidos y mejor resueltos. Por ello, como se verá mas adelante, a medida que aumenta la relación Ca/Si de los geles sintetizados, la señal correspondiente a las unidades $Q^2(L)$ disminuye, llegando incluso a desaparecer (Ver Apartado V.3.2.1.2).

Si representamos la evolución de las áreas de las diferentes componentes de cada gel (C2, C4 y C6) en función del pH (Ver Fig. V.21) se observa claramente que a medida que aumenta el valor del pH las señales correspondientes al gel C-S-H aumentan su porcentaje de área considerablemente, en detrimento de la cantidad de gel de sílice que precipita junto a este último. El mayor porcentaje de área para el gel C-S-H corresponde al gel **C6**, sintetizado a valores de pH mayores de 12.

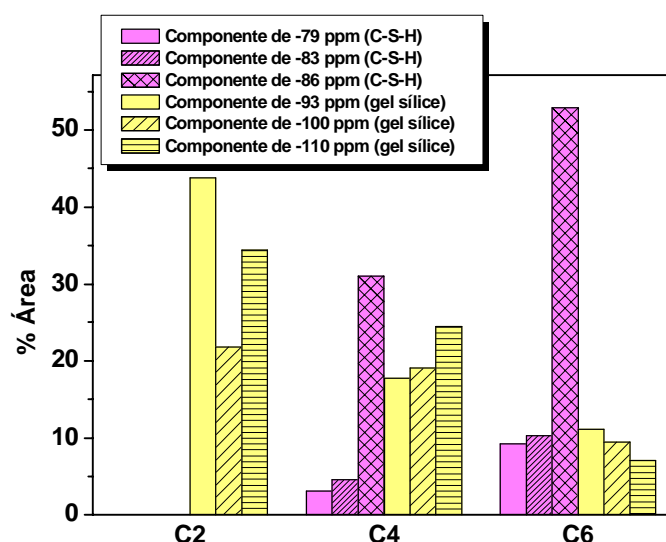


Fig. V.21 Espectros deconvolutados de NMR-MAS de ^{29}Si de los geles C2, C4 y C6

Si consideramos los diferentes porcentajes de área de las componentes deconvolutadas y calculamos la longitud media de cadena (*MLC*) de los geles C4 y C6 a través de la ecuación propuesta por Richardson [28], en la cual hemos introducido ciertas modificaciones³:

$$MLC = 2 * (Q^1 + Q^2(0Al) + Q^2(L)(0Al)^4 + 3/2 Q^2(1Al)) / Q^1 \text{ (Eq.1)}$$

se obtiene que las *MLC* calculadas son de 24.9 (C4) y 15.7 (C6) respectivamente, rasgo indicativo de que si bien los geles formados son silicatos cálcicos hidratados, poseen estructuras bastante polimerizados si se comparan con los geles C-S-H obtenidos en la hidratación normal de un cemento Portland [8]. A medida que aumenta el pH de síntesis se obtienen geles con cadenas lineales de silicatos mas cortas. La entrada del calcio en la estructura del gel produce una depolimerización del mismo.

Taylor [8] propone la existencia de dos tipos de geles C-S-H, el gel C-S-H (I) y el gel C-S-H (II). El gel C-S-H (I) posee una relación Ca/Si relativamente baja (menor de 1.5)

⁴ El termino introducido en la ecuación propuesta inicialmente por Richardson corresponde con las unidades $Q^2(L)$

y su estructura se asemeja a la 1.4-nm tobermorita. El gel C-S-H (II) sin embargo tendría una relación Ca/Si mayor de 1.5 y sería estructuralmente más similar a la jennita. Basándonos en esta clasificación, nuestros geles C-S-H se ajustarían mejor al tipo (I) definido por Taylor, si bien presentan relaciones Ca/Si y longitudes media de cadenas algo alejadas de los típicos geles que se observan en la hidratación normal del cemento (con valores Ca/Si normalmente comprendidos entre 0.8 y 2.4 y MLC de 5 o 8) [8]. Estas diferencias con respecto a los geles obtenidos en la hidratación normal de un cemento Pórtland pueden ser debidas al valor de pH de síntesis y al bajo contenido en calcio observado. El valor del pH condiciona la síntesis de este tipo de geles hasta el punto de que, la relación Ca/Si de las muestras sólidas aumenta con el incremento del pH y con la concentración de Ca^{2+} en solución [26] .

De la misma forma los geles N-A-S-H también fueron analizados por NMR. En la Fig. V.22 (a) se representan los espectros de ^{29}Si correspondientes a los geles N-A-S-H seleccionados: **N3** (pH 11.43) y **N8** (13.26). Así mismo, la Fig. V.22 (b) muestra el espectro de ^{27}Al correspondiente al gel **N8**. En la Figura V.22 (c) se representan los espectros deconvolutados de ^{29}Si correspondientes a los geles **N3** y **N8** respectivamente. Los geles N-A-S-H, presentan espectros de ^{29}Si -NMR muy diferentes a los geles C-S-H. Si se centra la atención en la Fig. V.22 (a) se observa que ambos espectros presentan una señal ancha y ligeramente asimétrica, centrada hacia -84.47 ppm., para el caso del gel **N3**, y a -83.49 ppm., para el caso del gel **N8**. En este caso la asignación de las señales no es sencilla. Señales tan anchas y por lo tanto poco definidas sugieren la posibilidad de estar constituidas por una mezcla de diferentes componentes. Sin embargo, puesto que este tipo de geles son silicolauminatos alcalinos, y es conocido que la presencia de aluminio en los silicatos origina un desplazamiento de la señal de $\cong 5$ ppm hacia valores mas positivos del desplazamiento químico [3], la señal que aparece hacia -85.0 ppm podría corresponder con diferentes tipos de unidades: unidades $\text{Q}^2(0\text{Al})$, unidades $\text{Q}^3(3\text{Al})$, y unidades $\text{Q}^4(4\text{Al})$ (Ver Fig. V.23 y Fig. V.24). Es decir, la interpretación de los espectros es muy compleja.

Si se procede de la misma manera que en los espectros de ^{29}Si NMR de los geles C-S-H y se realiza la deconvolución de las señales de los geles N-A-S-H (ver Figura V.22 (c)) se observa la presencia de varias componentes. En la Tabla V.14 se muestran los

desplazamientos químico (δ (ppm)) y los porcentajes de área (%) de las diferentes componentes deconvolutadas de ambos geles.

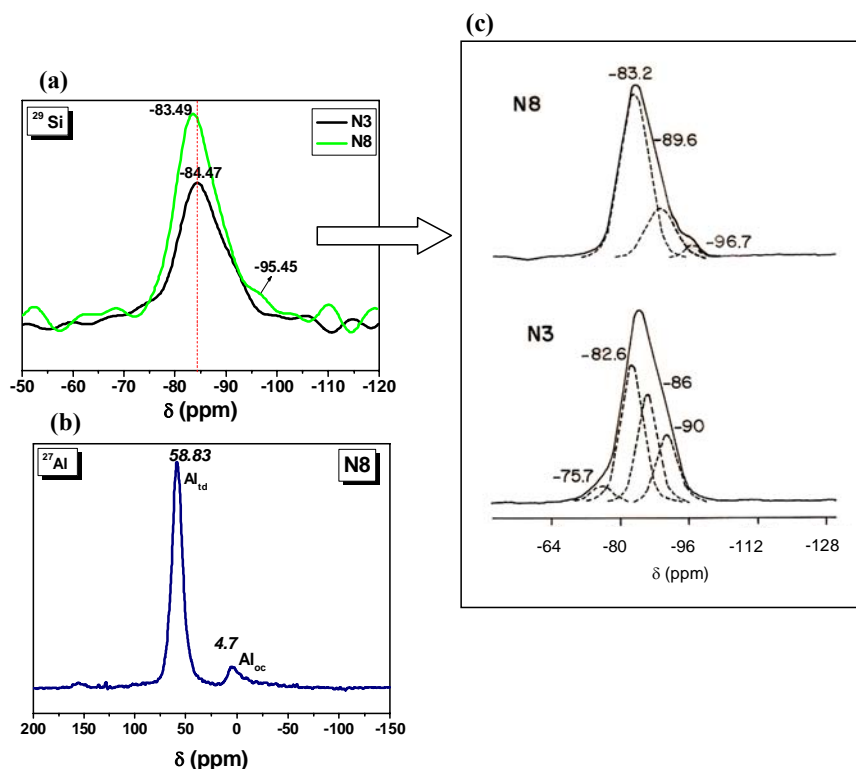


Fig. V.22 (a) Espectros de NMR-MAS de ^{29}Si de los geles N3 y N8 ; (b) Espectro de NMR-MAS de ^{27}Al del gel N8; (c) Deconvolución de los espectros de ^{29}Si NMR-MAS del gel N3 y N8

Tabla V.14 Desplazamientos químicos (δ (ppm)) y Áreas (% A) de las componentes deconvolutadas de los geles N3 y N8

N3		N8	
$\delta(\text{ppm})$	%A	$\delta(\text{ppm})$	%A
-75.7	5.33	--	--
-82.6	43.29	-83.2	74.83
-86.0	30.78	-89.6	22.42
-90.0	20.60	-96.7	2.75

El espectro deconvolutado del gel N3 muestra 4 componentes cuyos centros de gravedad se sitúan hacia -75.7, -82.6, -86.0 y -90.0 ppm. La señal de -75.7 ppm podría asociarse de acuerdo con la bibliografía con unidades Q^0 (monómeros) o unidades Q^1 (dímeros o tetraedros de silicio en posiciones finales de cadena) [3] (Ver Fig. V.23 y V.24). Sin embargo la asignación para el resto de las señales es mas compleja ya que, tal como se ha comentado anteriormente, se podría corresponder con unidades Q^2 , Q^3 (mAl) o Q^4 (mAl).


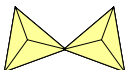
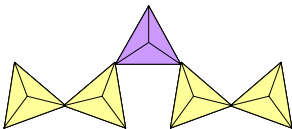
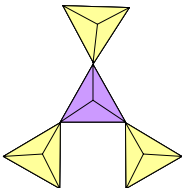
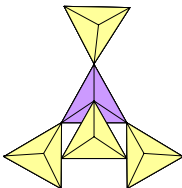
δ (ppm)	Tipo de unidades (Q^n)
-66 a -74 ppm	 <i>Tetraedros aislados (Q^0)</i>
-75 a -82 ppm	 <i>Dímeros y grupos finales de cadena (Q^1)</i>
-84 a -86 ppm	 <i>Grupos medios de cadena (Q^2)</i>
-90 a -100 ppm	 <i>Estructuras planas (Q^3)</i>
-103 a -115 ppm	 <i>Estructuras tridimensionales (Q^4)</i>

Fig. V.23 Rangos del desplazamiento químico en los espectros de ^{29}Si RMN para las especies químicas silicatadas Q^n en soluciones de silicato. Los valores de δ (ppm) están referidos al tetrametilsilano (TMS), $\delta=0$. (Q^n ; grado de condensación $\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_n\text{O}_{4-n}$ ([3])

Si se centra la atención en el espectro de ^{29}Si del gel *N8* se observa la presencia de 3 componentes en las posiciones de -83.2 ppm, -89.6 ppm y -96.7 ppm, que de manera análoga al caso anterior podrían corresponder con diferentes tipos de unidades, Q^2 , Q^3 (mAl) o Q^4 (mAl).

La estructura de los vidrios de aluminosilicato ternarios, que atienden a la fórmula de composición general $x\text{MO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$, puede describirse como una red de tetraedros de silicio que pueden ser sustituidos por tetraedros de aluminio AlO_4 y por lo tanto es de esperar una amplia variedad de subunidades estructurales. La estructura de los vidrios de aluminosilicatos puede ser definida en términos de unidades $\text{Q}^n(\text{mAl})$, en la cual las cargas negativas, producidas por la sustitución de silicio por aluminio, son compensadas por cationes metálicos. Este modelo define un total de 15 unidades $\text{Q}^n(\text{mAl})$ diferentes ($n=0-4$ y $m=0-n$), pero solo hasta tres unidades diferentes del tipo $\text{Q}^n(\text{mAl})$, se esperan como unidades principales en este tipo de vidrios. Bajo ciertas premisas, el tipo y la distribución cuantitativa (fracciones molares) de las unidades $\text{Q}^n(\text{mAl})$ presentes podrían ser determinadas. Entre las premisas hay que citar;

- que solo unidades $\text{Q}^n(\text{mAl})$, $\text{Q}^{n+1}(\text{mAl})$, y $\text{Q}^{n-1}(\text{mAl})$ pueden coexistir en este tipo de vidrios
- que el aluminio tetraédrico es preferiblemente sustituido en las unidades Q^n más polimerizadas
- que en rangos de composición química $\text{MO} \geq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.5 \text{ SiO}_2$ todo el aluminio enlaza de manera tetraédrica
- que el exceso de aluminio no implicado en unidades $\text{Q}^n(\text{mAl})$ forma especies neutras y no actúa como modificador de red.

Engelhardt y colaboradores [3] interpretaron los espectros de ^{29}Si de un gran número de vidrios de aluminosilicato cálcicos y sódicos (en un alto rango de composición química) basándose en este modelo. Los resultados mostraron en todos los casos señales anchas, de bajo orden estructural y picos bastante simétricos con un rango de desplazamientos químicos que varían de -71.0 a -109.0 ppm. Los espectros eran explicados por el solapamiento de los diferentes unidades $\text{Q}^n(\text{mAl})$ presentes en este tipo de compuestos.

Teniendo en cuenta que estos geles presentan una composición química basada en silicio y aluminio (su presencia ha sido probada por SEM/EDX) así como el elevado grado de polimerización observado por FTIR, se considera muy probable que estas señales se originen por la presencia de unidades $Q^4(mAl)$ en el gel N-A-S-H. Si además se tienen en cuenta los trabajos previamente publicados sobre geles N-A-S-H [17-18,23-24], así como los conocimientos acumulados en torno a los geles cementantes obtenidos por activación alcalina del metacaolín y de las cenizas volantes, donde se obtienen espectros de ^{29}Si NMR-MAS muy similares a los que aquí se presentan [3,23-24], las diferentes componentes deconvolutadas en este tipo de geles N-A-S-H se asignarían a unidades $Q^4(mAl)$.

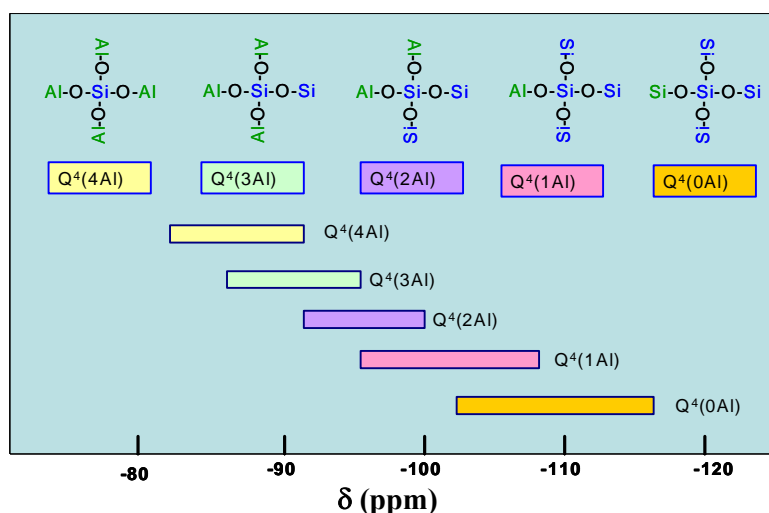


Fig. V. 24 Rangos de desplazamientos químicos para el ^{29}Si en unidades [3]

Así, las componentes de -83.2, -89.3 y -96.7 ppm del gel **N8** podrían ser asociadas a unidades $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$ y $Q^4(2Al)$ respectivamente (Ver Fig. V.24). Con dicha asignación aplicando la ecuación de Engelhard [3] (ecuación que permite calcular la relación Si/Al experimental del gel a partir de los porcentajes de áreas correspondientes a las unidades $Q^4(mAl)$), se deduce que este gel tiene una relación $(Si/Al)_{NMR} = 1.07$, que es bastante similar a la relación inicial (Si/Al de partida) y a la relación Si/Al experimental encontrada por EDX de 1.21 ± 0.03 .

Esta asignación es coherente con los resultados obtenidos en los espectros de ^{27}Al NMR-MAS (ver Figura V.22 (b)). El aluminio en estos geles está como Al tetraédrico

en posiciones próximas a +60/+58 ppm lo que se asocia a tetraedros de aluminio rodeados por cuatro tetraedros de silicio, posición característica de los aluminios en precursores zeolíticos ($\text{Alq}^4(4\text{Si})$), compuestos de estructuras tridimensionales [3]. La presencia en el espectro de aluminio de una pequeña señal a +4.7 ppm se asigna a aluminio octaédrico que puede asociarse a la existencia de impurezas correspondientes a alguna fase tipo hidróxido de aluminio amorfo que haya podido precipitar junto con el gel y que justifica el porqué la relación Si/Al experimental es mayor que la inicial.

Para el caso del gel *N3* (Fig. V.22 (b)), la deconvolución de la señal también genera 4 componentes respectivamente situadas en posiciones -75.7 ppm, -82.6 ppm, -86 ppm y -90 ppm. Según el criterio previamente establecido estas componetes se podrían asociar respectivamente a unidades Q^0 o Q^1 y de nuevo con unidades $Q^4(4\text{Al})$, $Q^4(3\text{Al})$ y $Q^4(2\text{Al})$ respectivamente (Ver Fig. V.24). Si se procede de igual manera que en el caso anterior y se aplica la ecuación de Engelhard [3] se deduce que la relación $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{NMR}}$ en este gel es de 1.3, valor muy similar al observado por SEM/EDX (1.27), con lo cual podría considerarse como válida la aproximación realizada en la asignación de las componentes deconvolutadas.

V.3.1.2 Efecto de la modificación en las proporciones de los reactivos de partida.

Con el fin de estudiar las diferencias estructurales de los geles en función de las respectivas relaciones Ca/Si (geles C-S-H) y Si/Al (geles N-A-S-H) de partida se preparó, de cada tipo de gel, una segunda serie de precipitados donde se mantuvo prácticamente constante el pH de síntesis ($\cong 12$) y se fue modificando la relación Ca/Si y Si/Al respectivamente en los geles C-S-H y los geles N-A-S-H (ver Tablas V.4 y V.5). Para ello se mantuvo constante el volumen de silicato sódico de partida y de NaOH (como regulador del pH), y se fue modificando el volumen de nitrato cálcico y de nitrato de aluminio que se adicionaba.

Al igual que en la investigación precedente, estos nuevos geles fueron caracterizados por XRD, FTIR, SEM/EDX y NMR.

V.3.1.2.1 *Estudio por difracción de rayos X (XRD)*

Las Figuras V.25 (a) y (b) presentan respectivamente los difractogramas de los geles C-S-H y los geles N-A-S-H con diferentes relaciones Ca/Si y Si/Al iniciales. Si se centra la atención en los difractogramas de los geles C-S-H (Fig. V.25 (a)) se observa que todos los geles presentan una serie de picos correspondientes a diferentes polimorfos del carbonato cálcico: la calcita y el aragonito. Además, se observan unas pequeñas señales respectivamente situadas en $2\theta = 32^\circ$ y $2\theta = 50^\circ$, que corresponderían al gel C-S-H [8]. A pesar de las diferentes relaciones iniciales de partida Ca/Si no se observan diferencias significativas entre los difractogramas de los geles, si bien se observa que los picos correspondientes a los carbonatos presentan una mayor intensidad a medida que aumenta la relación Ca/Si inicial.

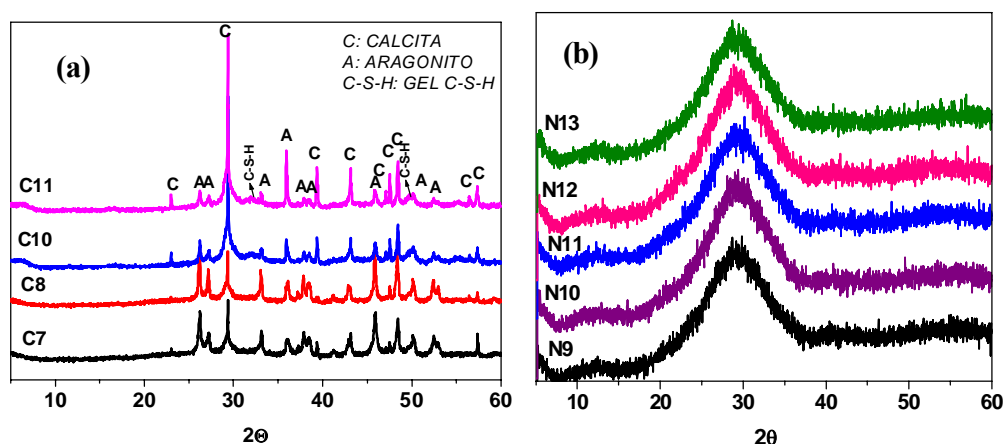


Fig. V.25 (a) Difractogramas de los geles C-S-H con diferente relación inicial Ca/Si ;
(b) Difractogramas de los geles N-A-S-H con diferente relación inicial Si/Al

Con respecto a los difractogramas correspondientes a los geles N-A-S-H, sintetizados en condiciones similares de pH pero diferente relación inicial Si/Al, de nuevo se observó la presencia de un gran halo en valores de 2θ entre 20° y 35° similar al gel N-A-S-H obtenido en la activación alcalina de las cenizas volantes [9-11] (Ver Fig. V.25 (b)). No se detectaron diferencias significativas entre los geles N-A-S-H a través de esta técnica. Tampoco se detectó la presencia de ninguna fase cristalina de naturaleza zeolítica, ni carbonatos.

V.3.1.2.2 *Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)*

En las Figuras V.26 (a) y (b) se presentan respectivamente los espectros de FTIR de los geles C-S-H con diferentes relaciones Ca/Si iniciales y los geles N-A-S-H con diferentes relaciones Si/Al iniciales. Si se centra la atención en los espectros FTIR correspondientes a los **geles C-S-H** se observa que estos presentan las mismas bandas de vibración que los geles de la primera serie (con relaciones Ca/Si iniciales de 1) : la banda principal de vibración de tensión de los enlaces Si-O hacia los 970 cm^{-1} (unidades Q^2), la banda situada hacia 660 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de deformación δ Si-O-Si y la banda de 450 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de deformación O-Si-O de los tetraedros (δ Si-O SiO₄) [14]. En líneas generales, se observa que a pesar de modificar las proporciones iniciales de los reactivos de partida (relaciones Ca/Si de los geles precipitados), no se aprecian diferencias significativas en lo que se refiere a la posición de las bandas de vibración en los espectros.

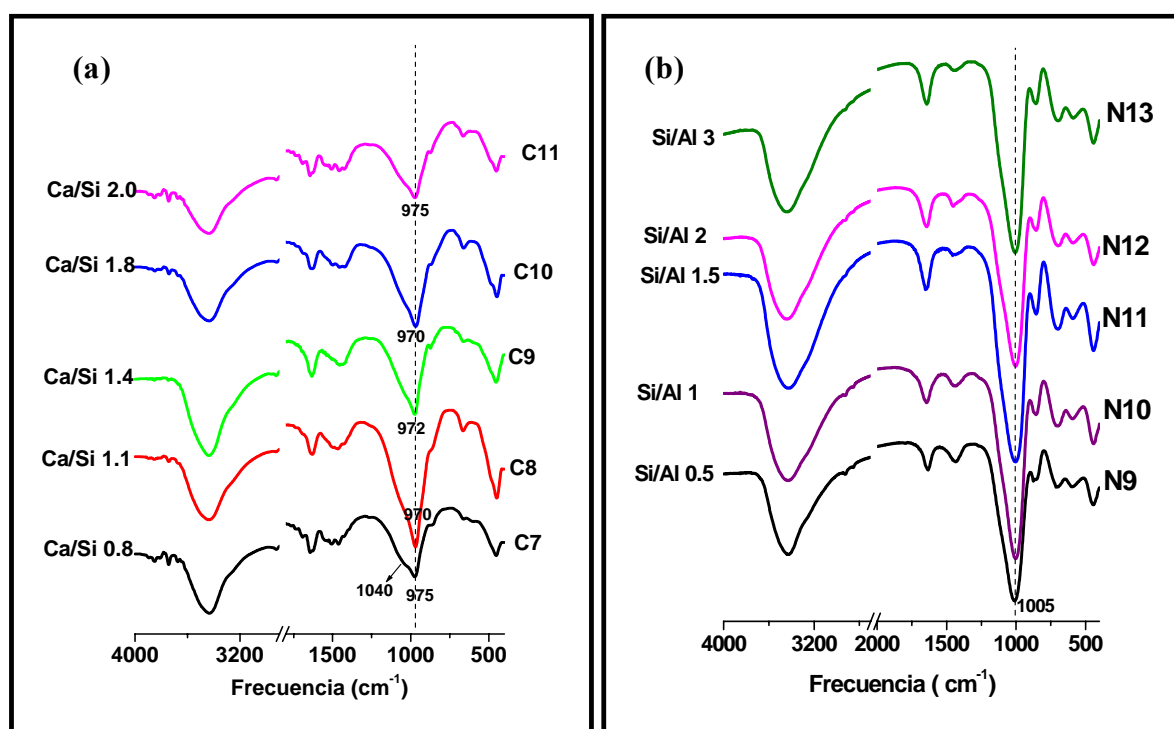


Fig. V.26 Espectros de FTIR de los geles (a) **geles C-S-H** con diferente relación Ca/Si inicial; (b) **geles N-A-S-H** con diferente relación Si/Al inicial

La observación detallada del espectro correspondiente a la muestra **C7** (ver Fig. V.26 (a)), con una relación inicial de partida de 0.8, permite concluir que la banda principal de este espectro es ligeramente diferente con respecto al resto. Se observa la presencia de un hombro hacia 1040 cm^{-1} , característico de vibraciones de tensión Si-O, típico de geles más ricos en silicio [14].

Con respecto a los **geles N-A-S-H** se observa que sus espectros FTIR son prácticamente idénticos, independientemente de las relaciones Si/Al iniciales de partida (Ver Fig. V.26 (b)). A pesar de aumentar el contenido en sílice la banda principal correspondiente a la tensión asimétrica Si-O aparece siempre prácticamente a la misma frecuencia ($\cong 1005\text{ cm}^{-1}$). Todos los geles presentan las mismas bandas de vibración que además tienen, prácticamente, la misma intensidad: una banda principal en torno a 1005 cm^{-1} , que se asignaría a vibraciones de tensión asimétrica T-O (T = Si o Al), un grupo de bandas entre $700\text{--}596\text{ cm}^{-1}$, que se asigna a las vibraciones de deformación Si-O-Si/Si-O-Al y una banda hacia 450 cm^{-1} , típica de vibraciones de deformación O-Si-O de los tetraedros de SiO_4 [17-19]. Por último las bandas que aparecen hacia 1440 cm^{-1} y 870 cm^{-1} corresponderían respectivamente a vibraciones de deformación O-C-O y deformaciones O-C-O de los carbonatos. A diferencia de los geles C-S-H, el nivel de carbonatación que experimenta este tipo de geles es mucho menor, lo cual es justificable en términos de que los carbonatos que se pueden formar en estos caso son sódicos, y la solubilidad de este tipo de carbonatos es mucho mayor que en el caso de los carbonatos cálcicos [12].

➤ Deconvolución de los espectros FTIR (banda correspondiente a las frecuencias de vibración T-O)

Al igual que en el caso de los geles anteriores (sintetizados con igual relación inicial Ca/Si o Si/Al y diferentes valores de pH), se procedió a realizar un estudio mas profundo de la banda principal correspondiente a la tensión asimétrica Si-O (banda entre $750\text{ y }1300\text{ cm}^{-1}$). Para ello se procedió de idéntica manera que en el caso anterior; mediante la ayuda de un programa informático⁵ se realizó una deconvolución de dicha banda comprendida en esa zona del espectro. En la Fig. V.27 (a) se presentan los

⁵ Programa empleado ORIGIN 8.0

resultados de la deconvolución correspondientes a los geles C-S-H. Así mismo en la Fig. V.27 (b) se presentan los resultados de los geles N-A-S-H. Las Tablas V.15 y V.16 recogen respectivamente los valores tanto de las frecuencias (cm^{-1}) como de las áreas (%) correspondientes a las componentes de esta banda principal, en los geles C-S-H y en los geles N-A-S-H.

Si se centra la atención en los espectros correspondientes a los geles C-S-H (Fig. V.27 (a)), la descomposición de la banda en sus diferentes componentes permite diferenciar nuevamente, entre dos tipos de geles. Si por ejemplo, se observa el gel **C7** se distinguen las siguientes componentes: una primera componente que aparece a una frecuencia de aproximadamente 860 cm^{-1} , que probablemente corresponde a vibraciones de deformación C-O de los carbonatos; una segunda componente que aparece hacia 975 cm^{-1} , que correspondería a la banda de vibraciones de tensión Si-O de un gel C-S-H (unidades Q^2) y otras dos componentes, hacia 1050 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} que respectivamente se asemejan a las bandas características de los tetraedros de silicio Q^3 y Q^4 en un gel de sílice [14,26]. De nuevo, la presencia de estas bandas podría ser indicativa de la existencia de dos tipos de geles en las muestras: un gel C-S-H y un gel rico en sílice. En algunos casos, como por ejemplo los geles **C9** y **C11**, se detecta la presencia de una quinta componente hacia 870 cm^{-1} , que se asocia con las vibraciones de deformación O-C-O de los carbonatos.

El resto de los espectros deconvolutados presenta las mismas componentes, que además aparecen siempre prácticamente a los mismos valores de frecuencia. Si se representa la evolución de las frecuencias a las que aparecen las principales componentes espectrales de nuestros geles (las que aparecen hacia 970 cm^{-1} y hacia 1050 cm^{-1} y 1100 cm^{-1}) en función de la relación Ca/Si, se observa que no se producen cambios significativos en la posición de las bandas como consecuencia del incremento de calcio en el sistema de partida (Ver Fig. V.28 (a)). Si procedemos de idéntica manera con las áreas (Ver Fig. V.28 (b)) se observa que también ocurre algo similar, si bien, el área de la componente correspondiente al gel C-S-H aumenta ligeramente a medida que aumenta el contenido de calcio en el sistema.

En definitiva parece que no existe un efecto de dependencia directa entre las frecuencias de la banda T-O (componentes deconvolutadas) y la relación Ca/Si, para valores

mayores de 0.8 y sintetizados a un valor de elevado pH (aproximadamente de 12). También se observa que, en la mayoría de los casos, el mayor porcentaje de área deconvolutada es el que corresponde con la componente del gel C-S-H. Finalmente se puede observar que independientemente de la relación Ca/Si inicial de partida, junto a la precipitación de un gel C-S-H, también precipita un gel rico en silicio.

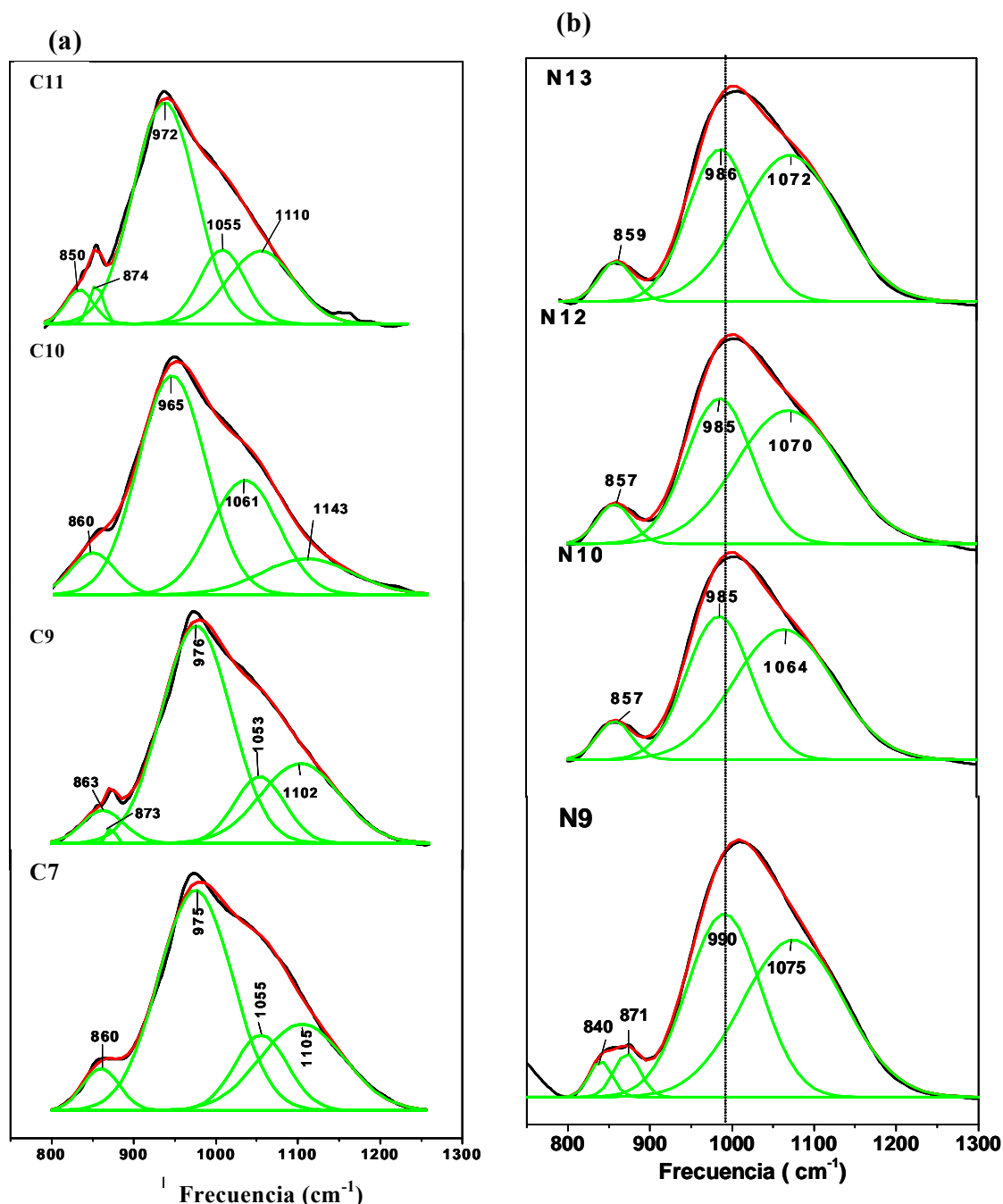


Fig. V.27 Espectros deconvolutados de la banda principal de tensión T-O (T: Si o Al) en la región entre 700-1300 cm^{-1} (a) de geles C-S-H con diferente relación Ca/Si inicial; (b) de geles N-A-S-H con diferente relación Si/Al inicial

Tabla V.15. Frecuencia (cm^{-1}) y Área (%) de las componentes deconvolutadas en geles C-S-H con diferente relación inicial Ca/Si

Denominación del gel	C7		C8		C9		C10		C11	
Relación Ca/Si inicial	(Ca/Si) _i 0.8		(Ca/Si) _i 1.1		(Ca/Si) _i 1.4		(Ca/Si) _i 1.8		(Ca/Si) _i 2	
	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)
	860	5.29	860	6.07	863	5.19	860	6.66	850	4.01
	-	-	-	-	873	0.49	-	-	874	2.25
	970	55.79	963	48.56	976	57.41	965	53.49	972	59.08
	1055	13.83	1061	35.06	1053	12.66	1061	28.00	1055	14.20
	1105	25.07	1151	10.30	1102	24.21	1143	11.83	1110	20.45

v: Frecuencia

Tabla V.16. Frecuencia (cm^{-1}) y Área (%) de las componentes deconvolutadas en geles N-A-S-H con diferente relación inicial Si/Al

Denominación del gel	N9		N10		N11		N12		N13	
Relación Si/Al inicial	(Si/Al) _i 0.5		(Si/Al) _i 1.0		(Si/Al) _i 1.5		(Si/Al) _i 2.0		(Si/Al) _i 3.0	
	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)
	840	2.62	857	6.22	856	6.70	857	5.47	859	5.36
	990	42.8	985	37.37	979	36.77	985	38.65	986	38.32
	1075	50.92	1064	56.40	1071	56.52	1070	55.86	1072	56.30

v: Frecuencia

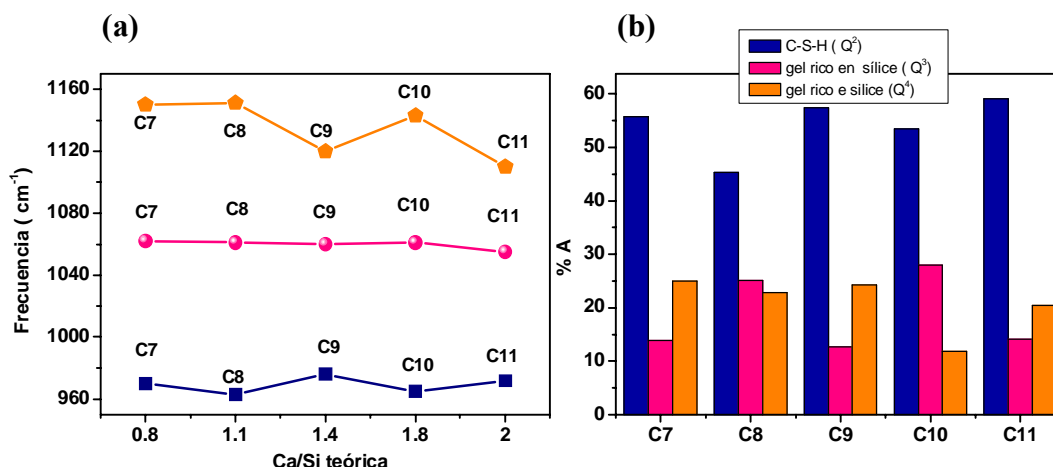


Fig. V.28 (a) Evolución “relación Ca/Si inicial - frecuencia de las componentes” de las banda principal en el espectro de FTIR de los geles C-S-H; **(b)** Evolución del área de las componentes de la banda principal en el espectro de FTIR de los diferentes geles C-S-H sintetizados con diferentes relaciones iniciales Ca/Si

Si ahora se centra la atención en la Fig. 27 (b), banda principal de los **geles N-A-S-H**, se observa que en la mayoría de los casos dicha banda presenta 3 componentes. La primera componente, hacia 860 cm^{-1} , podría ser debida a vibraciones de deformación O-C-O de los carbonatos, pero la escasa intensidad de las bandas de vibración de tensión asimétrica de los carbonatos, que aparecen hacia 1450 cm^{-1} , invita a pensar que no se debe descartar que esta componente hacia 860 cm^{-1} , pueda asignarse al aluminio tetraédrico característico del gel N-A-S-H (el Al_T presenta vibraciones T-O en esa zona del espectro) [17]. Las otras dos componentes hacia 990 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} , corresponderían respectivamente con enlaces T-O terminales y enlaces T-O puente [18,23].

La Fig. V.29 (a) representa la evolución de las frecuencias de estas componentes con la relación Si/Al. Así mismo la Fig. V.29 (b) representa el área de estas componentes en función de la relación Si/Al. Se observa que para todos los geles, la frecuencia a la que aparecen las componentes deconvolutadas es prácticamente la misma, independientemente de la relación inicial Si/Al. Lo mismo ocurre con las áreas; no se observan cambios significativos en el porcentaje de área que ocupa cada componente con la relación Si/Al. Se observa además que en todos los geles, el área correspondiente a los enlaces puente es mayor que el correspondiente a los enlaces terminales. La relación inicial Si/Al, en geles N-A-S-H sintetizados a elevados valores de pH, no tiene

una influencia muy significativa en la microestructura de los mismos cuando se estudian después de breves tiempos de reacción (recordamos que todos estos geles son geles “frescos”, estudiados inmediatamente tras su síntesis y lavado posterior).

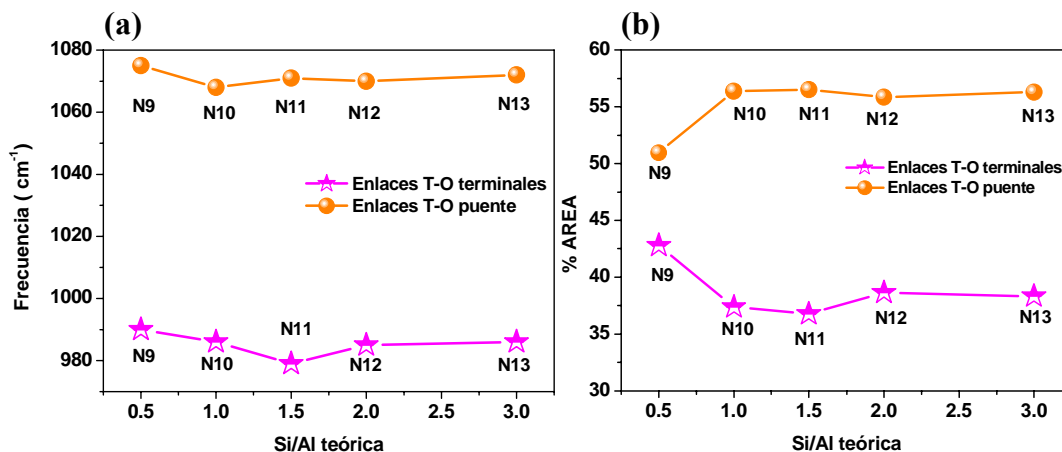


Fig. V.29 (a) Evolución de la *frecuencia* (cm⁻¹) de las componentes de la banda principal en el espectro de FTIR frente a la relación Si/Al de los geles N-A-S-H; **(b)** Evolución del *área* (%) de las componentes de la banda principal en el espectro de FTIR frente a la relación Si/Al de los geles N-A-S-H

➤ Estudio de los residuos de las aguas de lavado

Al igual que en los casos anteriores (geles precipitados a diferentes valores de pH de síntesis), se procedió a analizar por FTIR los residuos procedentes de las aguas de lavado de ambos tipos de geles (C-S-H y N-A-S-H).

En la Fig. V.30 (a) se presentan los espectros de FTIR de los residuos correspondientes a los geles C-S-H y en la Fig. V.30 (b) se presentan los residuos correspondientes a los geles N-A-S-H. Para el caso de los residuos correspondientes a los geles C-S-H se observa que, de nuevo, están constituidos por nitratos, carbonatos, gel de sílice y restos de gel C-S-H. Para el caso de los geles N-A-S-H, los residuos estaban constituidos por nitratos, carbonatos y restos del propio gel N-A-S-H.

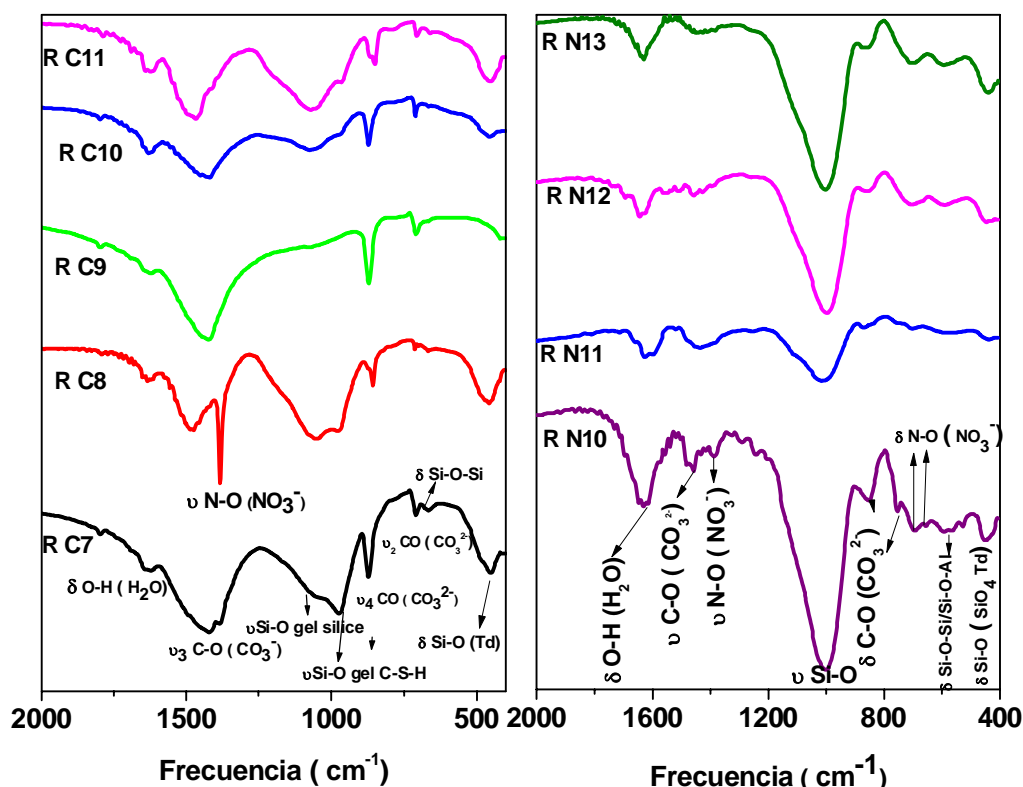


Fig. V.30 Espectros de FTIR de los residuos obtenidos tras el lavado de los geles (a) C-S-H; (b) N-A-S-H

V.3.1.2.3 Estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)

Tanto la morfología de las partículas que constituyen los diferentes geles, como la composición elemental de los mismos (relaciones Ca/Si en los geles C-S-H y Si/Al en los geles N-A-S-H) fueron estudiadas por SEM/EDX.

En lo que respecta a los **geles C-S-H** hay que señalar que prácticamente todos ellos presentan una morfología muy similar a la que presenta el típico gel C-S-H procedente de la hidratación del cemento Pórtland y a la observada en los geles sintetizados anteriormente (Ver Fig. V.7). La Fig. V.31 (a), muestra a modo de ejemplo, una micrografía del gel C7. Así mismo la Fig. V.31 (b) muestra el microanálisis, obtenido por EDX, de una zona de ese gel. Para este gel con baja relación Ca/Si inicial el contenido en sílice es alto.

Sin embargo, si se analiza el gel **C11**, con una relación de partida Ca/Si inicial ($\text{Ca/Si}=2.0$) mayor que la del C7 ($\text{Ca/Si}=0.8$), se observa que, como era de esperar, el contenido en calcio es mayor aunque sigue sin alcanzarse los valores inicialmente programados. Para este caso en particular el gel presenta una composición más variable, con zonas más ricas en sílice y otras más ricas en calcio (Ver microanálisis EDX, Fig. V.32 (a)). También se detectó en esta muestra placas de carbonatos cálcicos (Ver Fig. V.32 (b)), lo que se justificó en base al aumento del contenido en calcio de los geles que hace que la posibilidad de carbonatación sea mayor, lo cual condiciona su relación

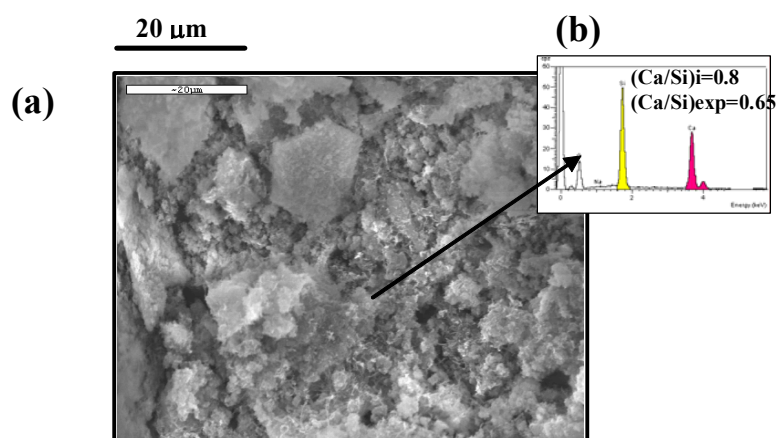


Fig. V.31(a) Micrografía del gel C7 **(b)** Resultados del microanálisis del gel C7

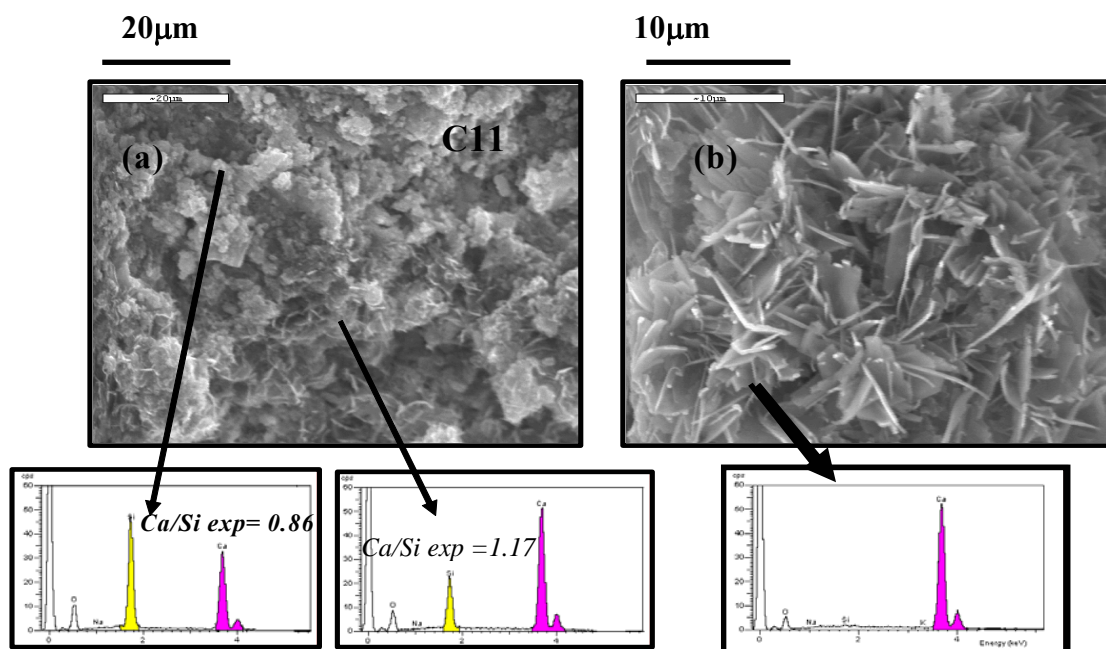


Fig. V.32(a) Micrografía del gel **C11**. Análisis elemental semicuantitativo de dos zonas diferentes en el gel; **(b)** Micrografía de placas de carbonatos encontradas en el gel **C11**. Análisis elemental de estas placas (EDX)

En la Fig. V.33 (a) se representan las relaciones Ca/Si medidas experimentalmente en los geles C-S-H frente a las correspondientes relaciones iniciales (relaciones Ca/Si de los reactivos de partida). La observación de la Fig. V.33 (a) pone de manifiesto que los geles C-S-H presentan relaciones Ca/Si experimentales inferiores a las iniciales, si bien la relación Ca/Si experimental aumenta ligeramente al aumentar la relación Ca/Si inicial. No debemos olvidar que la síntesis de estos geles en atmósfera de laboratorio hace que sean muy susceptibles de sufrir carbonatación, limitando este factor la composición final del gel.

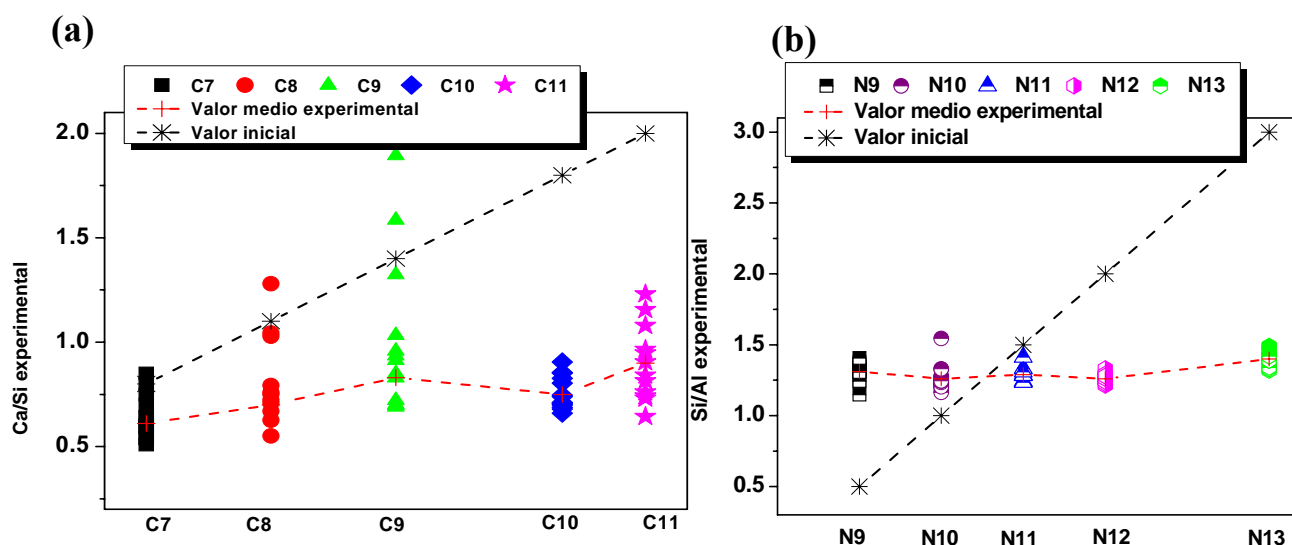


Fig. V.33 (a) Relaciones Ca/Si experimentales de los **geles C-S-H** con diferente relación Ca/Si inicial; **(b)** Relaciones Si/Al experimentales de los **geles N-A-S-H** con diferentes relaciones iniciales Si/Al

En el caso de los geles N-A-S-H se observa sin embargo que todos los geles sintetizados con diferentes relaciones Si/Al iniciales, poseen unas relaciones Si/Al experimentales que son prácticamente iguales (alrededor de 1.3-1.4) (Ver Fig. V.33 (b)). Tampoco se detectaron cambios morfológicos en función de la relación Si/Al. A modo de ejemplo la Fig. V.34 muestra una micrografía de los geles N9 y N13 con sus correspondientes microanálisis de EDX.

Para este tipo de geles a diferencia de los anteriores (geles C-S-H) la posible carbonatación que pueden experimentar las muestras no tendría una influencia tan significativa en la relación Si/Al final del gel. Por lo tanto el no alcanzar las relaciones

Si/Al inicialmente programadas podría tener varias explicaciones plausibles y no excluyentes: el valor del pH limita la composición química del producto final formado o bien, de manera similar a lo que ocurre en la activación de los cementos alcalinos, las materias primas condicionan las características del gel N-A-S-H formado (en un apartado posterior de este capítulo, se discute el efecto de emplear un silicato sódico diferente como reactivo de partida en la síntesis de los geles N-A-S-H).

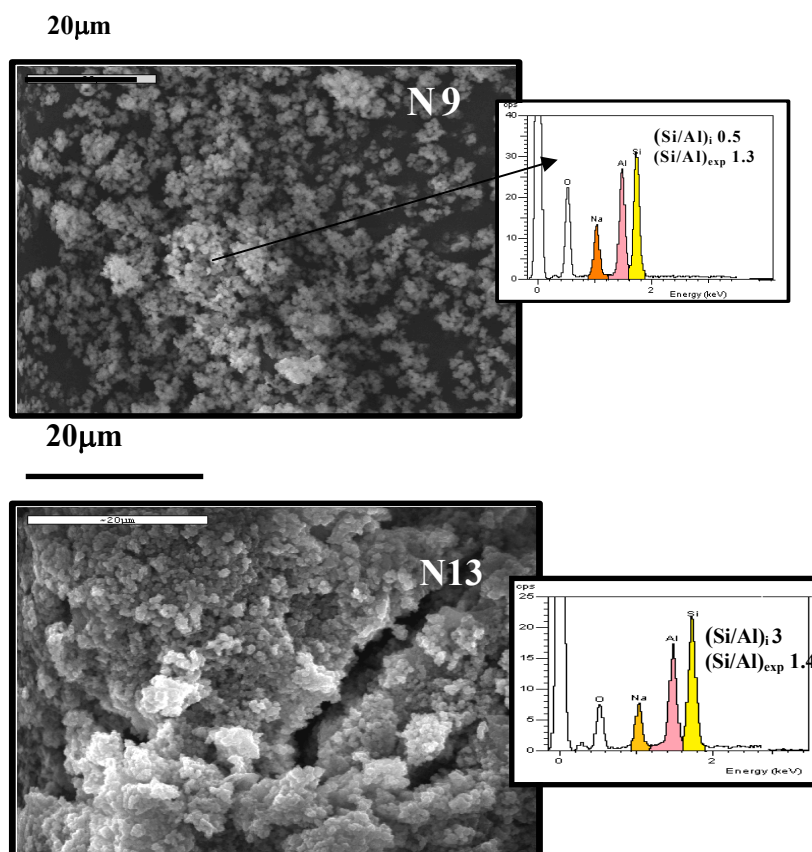


Fig. V.34 Micrografías de los geles N9 y N13 junto con sus respectivos microanálisis por EDX

V.3.1.2.4 Estudio por Resonancia magnética nuclear (NMR)

Finalmente se seleccionaron una serie de geles, tanto C-S-H como N-A-S-H para su análisis por NMR. Los núcleos analizados fueron ^{29}Si , para el caso de los geles C-S-H, y ^{29}Si y ^{27}Al para los geles N-A-S-H. La Fig. V.35 (a) muestra los espectros de ^{29}Si de los geles C-S-H; así mismo la Fig. V.35 (b) muestra los correspondientes espectros NMR ^{29}Si de los geles N-A-S-H.

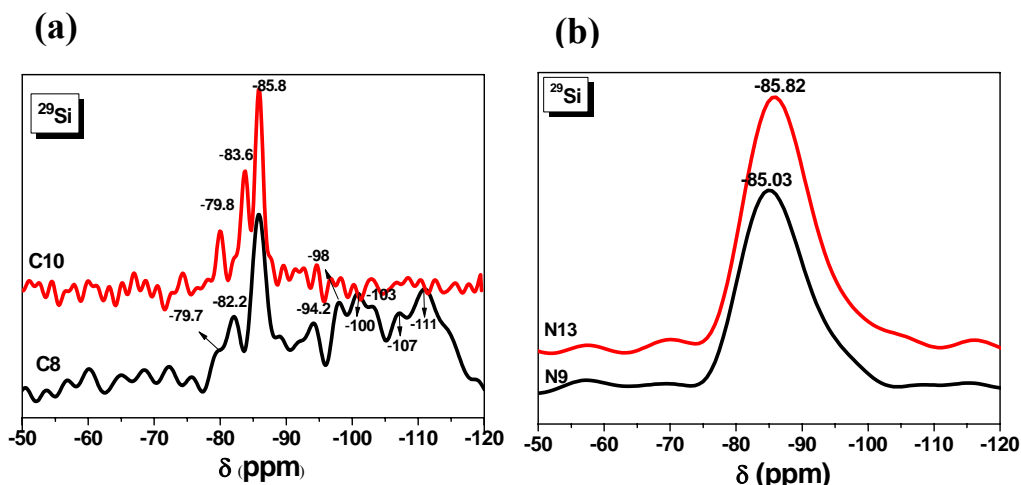


Fig. V.35 Espectros de NMR-MAS de (a) ^{29}Si correspondientes a los geles **C-S-H**, C8 y C10; (b) correspondientes a los geles **N-A-S-H**, N9 y N13

Como se puede observar en los espectros de NMR de las figuras anteriores, los **geles C-S-H** generan unas señales muy diferentes de la única señal que aparece en el caso de los geles N-A-S-H. Si se centra la atención en la Fig. V.35 (a) y mas concretamente en el espectro correspondiente al **gel C10** (que posee una relación inicial Ca/Si de 1.8 y experimental de 0.87) se observa que este presenta tres picos bien definidos respectivamente localizados en -79.8 ppm, -83.6 ppm y -85.8 ppm. Estas señales se pueden asignar del siguiente modo: la señal de -79.8 ppm correspondería a tetraedros de sílice en posiciones terminales de cadena o en dímeros (unidades Q^1) y la señal de -85.85 ppm a tetraedros medios de cadena (unidades Q^2) [3, 26]. La señal que aparece a los -83.6 ppm como se ha mencionado anteriormente correspondería a las unidades Q^2 puente (Q^2L) (tetraedros puente dentro de la cadena) [27].

Si ahora se observa el espectro de NMR correspondiente al **gel C8** (con una relación inicial Ca/Si de 1.1 y experimental de 0.80, similar al gel anterior) se comprueba que para este caso, además de presentar unos picos peor definidos que el gel C10 en -79.7 ppm, -82.0 ppm y -85.8 ppm, que de manera análoga al gel anterior se podrían asignar respectivamente a unidades Q^1 (tetraedros de sílice dímeros o en posiciones fin de cadena), Q^2 (L) (tetraedros de sílice puente dentro de la cadena) [27] y Q^2 (grupos medios de cadena) de un gel C-S-H [26], también aparecen una serie de picos (bandas

anchas y poco resueltas) en el interbalo de -94 y -111 ppm. A pesar de presentar relaciones Ca/Si experimentales semejantes, los geles poseen espectros NMR que muestran diferencias significativas, lo que induce a pensar que en el gel C8 junto con el gel C-S-H, precipita una fase rica en silicio (ver Fig. V.35 (a)). Todas estas señales situadas en este intervalo (-94 a -111 ppm) podrían corresponder con unidades Q^3 (tetraedros de sílice en estructuras planas) y Q^4 (tetraedros de sílice en estructuras tridimensionales) de sílice amorfa, ya que el gel C-S-H no posee este tipo de unidades [8,26].

Si se procede a realizar una deconvolución de los espectros de ^{29}Si de ambas muestras, entonces se observa la presencia de varias componentes (Ver Fig. V.36). En la Tabla V.17 se incluyen los desplazamientos químicos (δ (ppm)) junto con los porcentajes de áreas (%) correspondientes a las componentes de los geles C8 y C10 que corresponden al gel C-S-H.

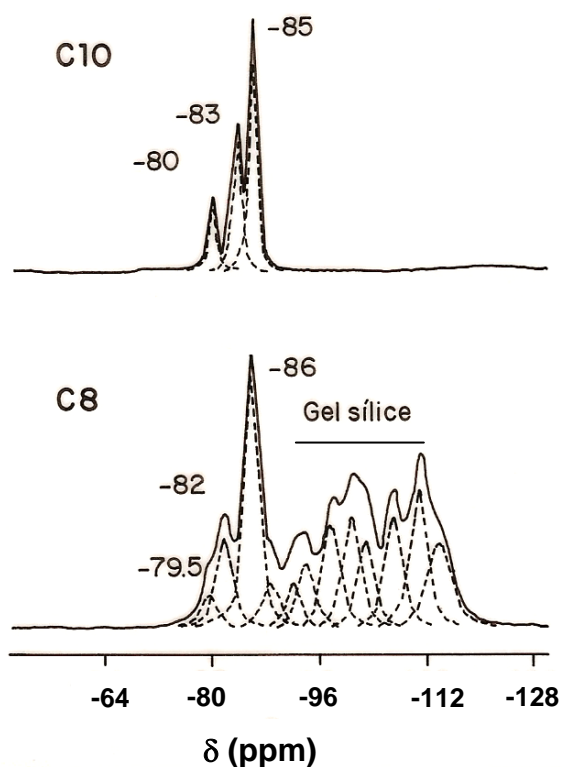


Tabla V.17 Desplazamientos químicos (δ (ppm) y Áreas (%) de las componentes

C8		C10	
$\delta(\text{ppm})$	%A	$\delta(\text{ppm})$	%A
-79.5	2.71	-80.0	15.97
-82.0	7.44	-83.0	26.94
-86.0	19.38	-85.0	54.38

Fig. V. 36 Espectros deconvolutados de ^{29}Si de los geles C8 y C10

En la bibliografía [8,26,29-30] se pone de manifiesto que el gel C-S-H procedente de la hidratación del cemento Pórtland contiene únicamente unidades Q^1 y Q^2 , pero no unidades Q^3 o Q^4 . Es decir, las estructuras que conforman los geles C-S-H se limitan a cadenas de mayor o menor longitud, pero nunca presentan ordenamientos tridimensionales. Es ampliamente aceptado que el gel C-S-H tiene una estructura de capas [8] y diversos modelos estructurales basados en esta idea han sido propuestos [29,31-32].

Si se centra la atención en el espectro deconvolutado del gel **C8** se observa que junto con las componentes de -79.5 y -86.0 ppm, que corresponden respectivamente a unidades Q^1 y Q^2 de un gel C-S-H, de nuevo aparece una tercera componente en -82 ppm que se asignaría a los tetraedros de silicio del gel C-S-H en posición puente ($Q^2(L)$ [27]). Junto con las componentes correspondientes al gel se confirma la presencia de componentes centradas en valores de -90.0 a -110.0 ppm, que corresponderían a unidades Q^3 y Q^4 de restos de un gel de sílice que precipita junto al gel C-S-H. Para el caso del gel **C10** se observa las mismas componentes a -80.0, -83.0 y -85.0 ppm que de nuevo se asignarían al gel C-S-H. Pero si consideramos los porcentajes de área de las diferentes componentes se observa que para el caso del gel C10 la cantidad de gel C-S-H formado es mayor (Ver Tabla V.17) no observándose en este precipitado la presencia de componentes que pudieran justificar la presencia de algún gel de sílice (Ver Fig. V.36). Sin embargo para el gel C8 la suma de las áreas correspondientes a las componentes del gel C-S-H supone aproximadamente un 30 % del total, lo cual implica que el resto de las componentes corresponde al gel de sílice.

Si de nuevo aplicamos la ecuación modificada de Richardson [28] para calcular la longitud media de cadena en los geles **C8 y C10**, se obtienen los valores de 21.79 y 12.52 respectivamente. Aunque aparentemente tanto los resultados de las relaciones Ca/Si experimentales como los espectros de $^{29}\text{Si-NMR}$ de ambos geles son bastantes similares, la longitud de la cadena disminuye considerablemente al aumentar la relación Ca/Si inicial del gel, indicando una progresiva depolimerización al aumentar el contenido de calcio inicial. Los geles C-S-H producidos, silicatos cálcicos hidratados, se asemejan de nuevo más a geles de tobermorita, de bajas relaciones Ca/Si, ya que los típicos geles C-S-H que se encuentran en la hidratación del cemento presentan

relaciones Ca/Si mas elevadas y cadenas lineales mas cortas donde las unidades $Q^1 > Q^2$.

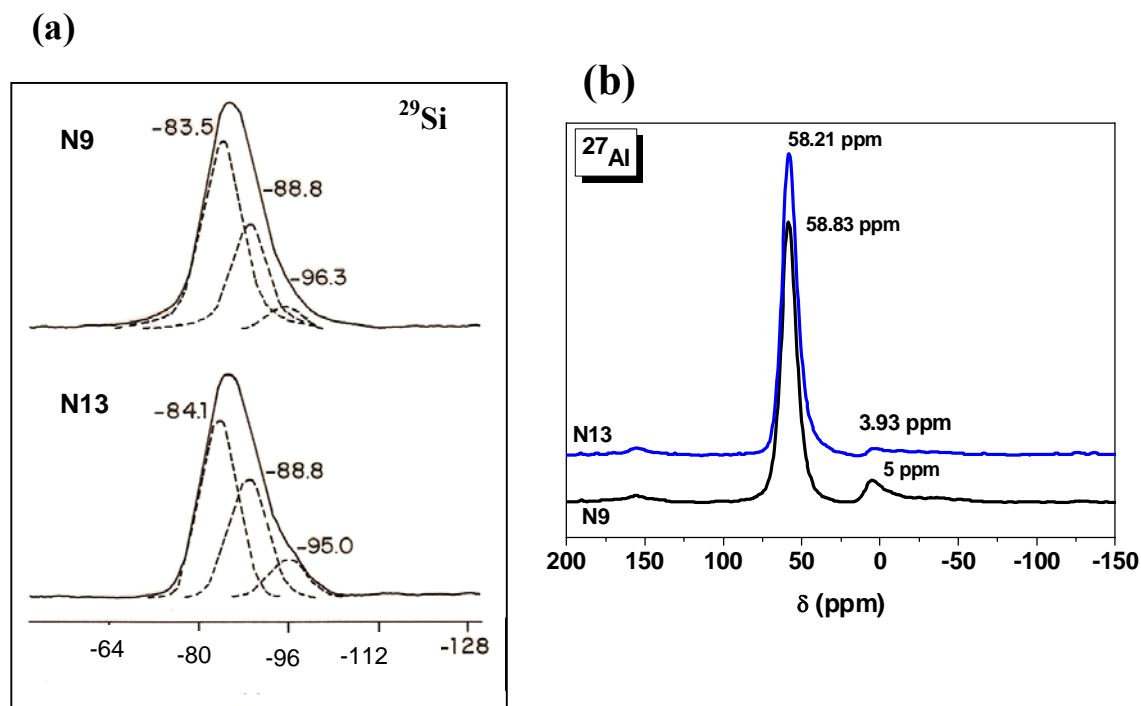


Fig. V.37 (a) Espectros deconvolutados de ^{29}Si de los geles N-A-S-H, N9 y N13; **(b)** Espectros de NMR-MAS de ^{27}Al de los geles N-A-S-H, N9 y N13

Los espectros de los geles *N-A-S-H* los espectros son muy diferentes a los de los geles C-S-H (Ver Fig. V.35 (b)). En ambos productos estudiados (geles N9 y N13) sus espectros de ^{29}Si presentan una única señal ancha centrada hacia -85 ppm, señal que inicialmente podría asociarse a la presencia en los geles de unidades Q^2 , $Q^3(\text{mAl})$ y $Q^4(\text{mAl})$; pero lo cierto es que tan ancha señal, indicativa del escaso grado de *cristalinidad* de este tipo de geles, de nuevo podría englobar distintas componentes. Si se procede de igual manera que en casos anteriores a realizar una deconvolución de esta señal, el resultado es la aparición de diversas componentes (Ver Fig. V.37(a)). En ambos casos los espectros deconvolutados muestran 3 componentes diferenciadas; si tenemos en cuenta que este tipo de materiales son aluminosilicatos (la presencia de aluminio en ellos ha sido anteriormente probada por SEM/EDX) se podría realizar la siguiente interpretación: la primera componente hacia -83.5 (N9) y -84.1 (N13) ppm podría corresponder con unidades $Q^4(4\text{Al})$, la segunda componente hacia -88.8 ppm con unidades $Q^4(3\text{Al})$ y la última señal que aparece hacia -96.3 ppm (*en el gel N9*) y a -95.0

ppm (*en el gel N13*) podrían corresponder a unidades $Q^4(2Al)$ (Ver Fig. V.24 [3]). En la Tabla V.18 se muestra los desplazamientos químicos (δ (ppm)) de las diferentes

Con respecto a los espectros correspondientes al ^{27}Al (Ver Fig. 37(b)), en ambos geles se observa la presencia de una señal aguda e intensa hacia +58 ppm, que de acuerdo con la bibliografía correspondería al aluminio en posiciones tetraédricas (tetraedros de aluminio rodeados de tetraedros de silicio) [3]. La presencia de aluminio en entorno tetraédrico podría justificar la asignación previamente realizada de las diferentes componentes en los espectros de silicio. La pequeña señal que aparece en un intervalo de desplazamiento químico de +4 a +5 ppm se asocia con el aluminio en coordinación octaédrica [3], probablemente correspondiente a la formación de alguna fase secundaria del tipo hidróxido de aluminio.

Si de nuevo volvemos a aplicar la ecuación de Engerhald [3] para determinar la relación Si/Al en este tipo de geles los resultados obtenidos son que para el gel **N9** $(Si/Al)_{NMR} = 1.17$ [$(Si/Al)_{EDX} = 1.31 \pm 0.08$] y para el gel **N13** la relación calculada $(Si/Al)_{NMR} = 1.12$ [$(Si/Al)_{EDX} = 1.40 \pm 0.05$], en ambos casos similares al valor deducido por SEM/EDX.

Tabla V.18 Desplazamientos químicos (δ (ppm)) y Áreas (A (%)) de las componentes deconvolutadas de los geles N9 y N13

N9		N13	
δ (ppm)	%A	δ (ppm)	%A
-83.50	53.23	-84.10	62.66
-88.8	33.27	-88.8	31.63
-96.3	11.50	-95.0	5.71

De nuevo se observa que los espectros de ^{29}Si de NMR correspondientes a los geles N-A-S-H presentan grandes similitudes con los obtenidos en la activación alcalina de las cenizas volantes o del metacaolín [9,33-35]. Este tipo de productos presentan estructuras tridimensionales, donde los cationes Si^{4+} y Al^{3+} están tetraédricamente coordinados dentro de la red y unidos por enlaces de oxígeno. La carga negativa generada por los grupos AlO_4^- , se compensa con los cationes alcalinos (Na^+).

Davidovits [33], basándose en investigaciones previas de los sistemas de aluminosilicato, especuló con que la típica señal ancha de ^{29}Si NMR que se encuentra en este tipo de compuestos podría ser el resultado de la combinación de diferentes unidades $\text{Q}^4(\text{mAl})$. Aproximaciones similares han sido adoptadas en los geles derivados de la activación de las cenizas volantes [34] y del metacaolín [35]. Los geles N-A-S-H producidos por este método presentan grandes similitudes con los anteriores, y por lo tanto podríamos considerar como válida la interpretación realizada en torno a las componentes que constituyen estos espectros.

En líneas generales se observa que para ambos geles, C-S-H y N-A-S-H, a pesar de mantener los valores de pH en niveles elevados (por encima de 11.5) no se consigue alcanzar las relaciones Ca/Si o Si/Al inicialmente programadas, siendo los valores experimentales medidos inferiores a los iniciales. En el caso de los geles C-S-H, la causa que hace que no se alcancen estos valores podría deberse principalmente a la carbonatación intensiva que sufren los geles. El calcio, reacciona rápidamente con el CO_2 atmosférico formando carbonatos cálcicos y por lo tanto impidiendo que se alcancen las relaciones Ca/Si programadas. El método de síntesis empleado no evita la carbonatación y esto se traduce en que los geles C-S-H precipitados sean más ricos en silicio.

Con respecto a los geles N-A-S-H, la causa de que no se alcancen las relaciones Si/Al inicialmente programadas probablemente tenga su origen en la cinética de reacción o en las características del tipo de silicato empleado. Como se ha observado previamente el valor del pH condiciona tanto la composición química como la estructura del gel formado. Así se ha demostrado que la formación de geles N-A-S-H con relaciones $\text{Si/Al} < 1$ no es posible para valores de pH superiores a 12 (Ver Fig. V.33 (b), gel N9). Sin embargo, a valores de pH superiores a 12 el gel producido es prácticamente el mismo independientemente de la relación Si/Al inicial de partida.

A raíz de los resultados obtenidos, se deduce que las condiciones del método de síntesis, incluyendo la fuente de sílice empleada son parámetros que afectan considerablemente a las características de los geles precipitados. Es por ello que estos puntos se tratarán con más detalle posteriormente en este capítulo.

V.3.1.3. Síntesis de gel N-A-S-H con elevados contenidos en aluminio y “bajo” pH

Paralelamente a la síntesis de los geles N-A-S-H previamente descritos, cuyas condiciones de síntesis se muestran en la Tabla V.5, se intentó la síntesis un gel N-A-S-H de elevado contenido en aluminio ($(\text{Si}/\text{Al})_i = 0.5$) a un pH de síntesis inferior a 12 (Ver Tabla V.5).

Para corroborar algunas de las afirmaciones anteriormente realizadas dicho gel fue también estudiado por todas las técnicas empleadas anteriormente en la caracterización de los geles. La Fig. V.38 muestra el difractograma correspondiente a esta muestra. Este gel (*gel N14*) genera un difractograma muy diferente a los vistos previamente, donde además del típico halo característico de los geles N-A-S-H [9-11,36-37], se observó la presencia de una serie de picos cristalinicos, que se asignaron a un hidróxido de aluminio cristalino del tipo de la gibbsita (JCPDS¹-7-324).

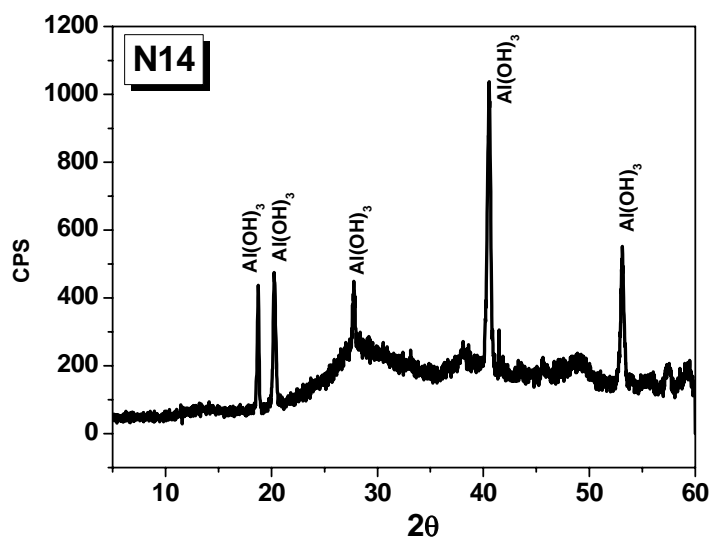


Fig. V.38 Difractograma correspondiente al gel N14

La Fig. V.39 muestra el espectro de FTIR correspondiente a este gel. En la Tabla V.19 se recogen las frecuencias de vibración de dicho gel y la asignación correspondiente.

¹ Número correspondiente a la ficha de la base de datos JCPDS

Tabla V.19. Asignación frecuencias de vibración del gel N14

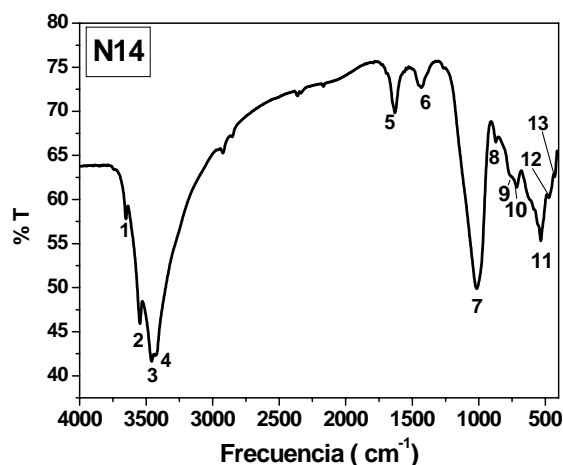


Fig. V.39 Espectro de FTIR del gel N14

Band.	Frecuen. (cm ⁻¹)	Asignación
1	3650	ν O-H (Al(OH) ₃)
2	3547	ν O-H (Al(OH) ₃)
3	3459	ν O-H (Al(OH) ₃)
4	3437	ν O-H (Al(OH) ₃)
5	1631	δ H-O-H (Al(OH) ₃)/H ₂ O
6	1435	ν C-O (CO ₃ ²⁻)
7	1019	ν Si-O / ν Al-O
8	871	δ O-C-O (CO ₃ ²⁻)
9	769	ν Al-O (Al(OH) ₃)
10	715	ν Al-O (Al(OH) ₃)
11	534	ν Al-O (Al(OH) ₃)
12	472	δ O-Al-O
13	428	δ O-Si-O

ν : vibraciones de tensión δ : vibraciones de deformación

El espectro de FTIR de este gel muestra diferencias significativas con respecto a los espectros FTIR de los geles anteriores. Se observa la presencia de una serie de bandas que no aparecen en los espectros de los geles N-A-S-H previamente estudiados. Dichas señales corresponden a las bandas de vibración de un hidróxido de aluminio del tipo de la gibbsita [6]. Por lo tanto en estas condiciones de trabajo: una relación inicial Si/Al= 0.5 y un pH de síntesis de 10.70, precipita una mezcla de compuestos formada principalmente por la gibbsita y algo de gel N-A-S-H (el espectro presenta una banda intensa hacia 1019 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones de tensión asimétrica T-O, donde T=Si o Al).

Finalmente el gel N14 fue analizado por SEM/EDX. A través de esta técnica se confirma el elevado contenido en aluminio. La Fig. V.40 muestra una micrografía junto con el respectivo análisis EDX de este gel. La relación Si/Al experimental media medida por esta técnica fue de 0.52 ± 0.06.

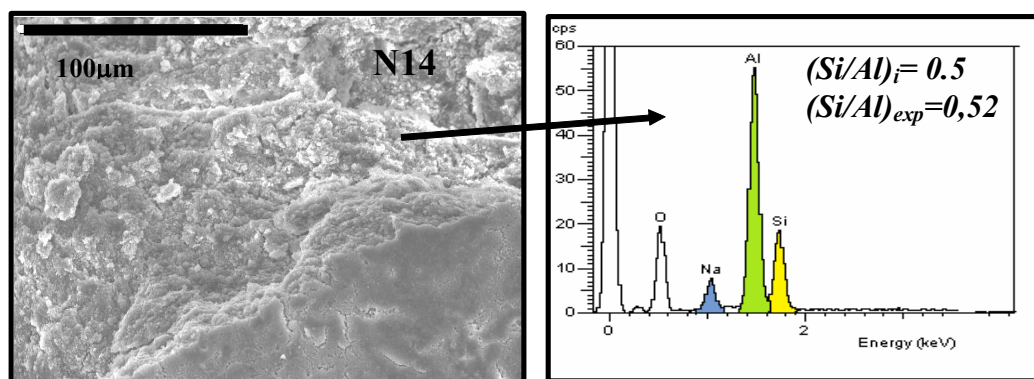


Fig. V.40 Micrografía del gel N14. Análisis elemental EDX

El acusado carácter ácido del Al^{3+} hace que la disolución de sus sales en agua origine la formación de precipitados en forma de sales básicas e incluso del hidróxido. En medios ácidos predomina el catión Al^{3+} que coexiste con cationes básicos del tipo AlOH^{2+} y $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (Ver Fig. V.41) [38]. Parte del aluminio que no se combina con el silicio precipita en forma de hidróxido cristalino. En definitiva, se ratifica una vez mas que uno de los principales factores limitantes para sintetizar geles N-A-S-H es el pH.

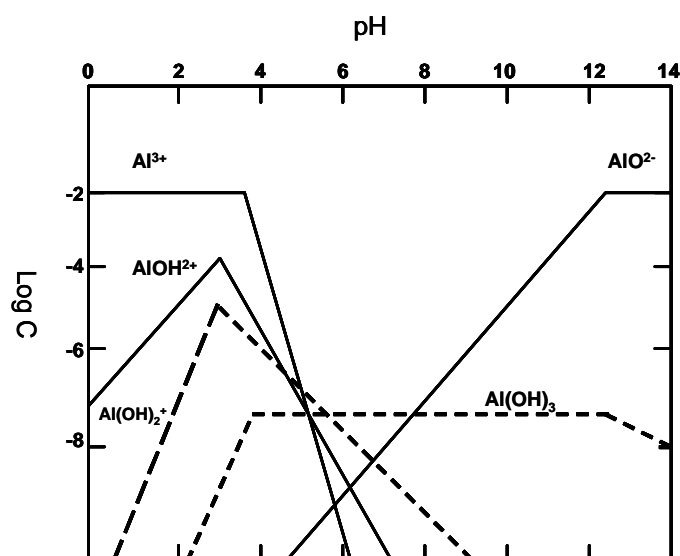


Fig. V.41 Diagrama de “Log C-pH” para el Al (III) de la (Ref. [36])

Es decir, según disminuye el valor del pH se obtendrían geles con relaciones Si/Al menores de 1, si bien junto con el gel precipita un hidróxido de aluminio, y por lo tanto

es probable que en el microanálisis de la muestra por EDX junto con el análisis correspondiente a el gel se este analizando también la fase que correspondería a este hidróxido, ya que las relaciones Si/Al menores de 1 violarían la ley de Lowestein [3], por lo cual las uniones Al-O-Al están prohibidas.

V.3.1.4 Efecto del tipo de silicato sódico empleado en la síntesis de geles N-A-S-H

Con el fin de observar el efecto de la modificación del tipo de silicato sódico en las composición química y en la microestructura del gel N-A-S-H se sintetizaron dos nuevos geles (*N15* y *N16*, Ver Tabla V.2) en los que se mantuvieron constantes las características de las relaciones de partida de los geles N-A-S-H previamente sintetizados (*N8* y *N13*) pero se empleó otro tipo de silicato sódico; concretamente un silicato sódico del tipo “alcalino o básico” ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.06$, **S.B**), cuya principal diferencia con el silicato previamente empleado (“neutro”, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.3$; **S.N**) se encuentra en su módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, lo cual condiciona el grado de condensación de las especies de silicio (ver Fig. V.1). Los geles se prepararon de acuerdo con el procedimiento previamente descrito en el apartado V.2.2.2 y fueron caracterizados por diversas técnicas (XRD, FTIR, SEM/EDX, NMR...). Los resultados se muestran a continuación.

V.3.1.4.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)

Las Fig. V.42 (a) y (b) muestran respectivamente los difractogramas de los geles N-A-S-H, *N8* y *N15* (con relaciones Si/Al iniciales de 1), y *N13* y *N16* (con relaciones Si/Al iniciales de 3), sintetizados con las dos tipos de silicatos; neutro y alcalino (o básico).

En líneas generales no se observan diferencias a través de XRD entre los geles sintetizados con el silicato sódico neutro y básico. En ambos casos, e independientemente de la relación Si/Al inicial se observa la presencia de un halo en un rango de 2θ entre 20° y 35° característico del gel N-A-S-H [9-11,35-36]. No se observa la presencia de compuestos cristalinos de naturaleza zeolítica.

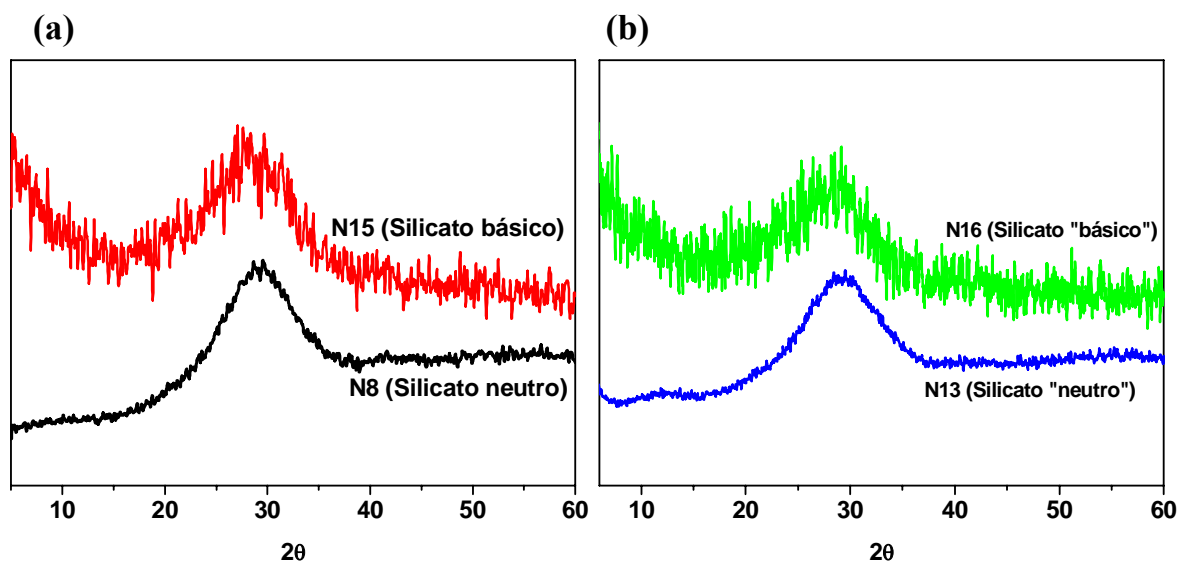


Fig. V.42 Difractogramas de los geles N-A-S-H sintetizados con diferentes tipos de silicatos sódicos **(a)** Geles **N8** y **N15** (con relaciones Si/Al iniciales= 1); **(b)** Geles **N13** y **N16** (con relaciones Si/Al iniciales= 3)

V.3.1.4.2 Estudio por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Los geles **N15** y **N16**, sintetizados con el silicato “básico” también fueron analizados por FTIR. En la Fig. V.43 (a) y (b) aparecen respectivamente los espectros FTIR de los geles N-A-S-H sintetizados con las mismas relaciones Si/Al iniciales (de 1 y 3), y los diferentes tipos de silicatos.

En la Fig. V.43 (a) se observa que el espectro FTIR del gel **N15** (sintetizado con el silicato básico) no presenta grandes diferencias ni en la forma del espectro ni en la posición de las bandas de vibración con respecto al gel **N8** (sintetizado con el silicato neutro). Sin embargo, para el caso del gel **N16** (sintetizado con el silicato básico) (Fig. V.43 (b)), con relación Si/Al =3, el espectro FTIR muestra ligeras diferencias con respecto al mismo gel sintetizado con el silicato neutro (**N13**). La banda principal correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O (T=Si o Al) aparece ligeramente desplazada hacia valores de frecuencia mayores, rasgo indicativo de que el gel **N16** posee un mayor contenido en silicio. Además la forma de la banda es algo mas redondeada.

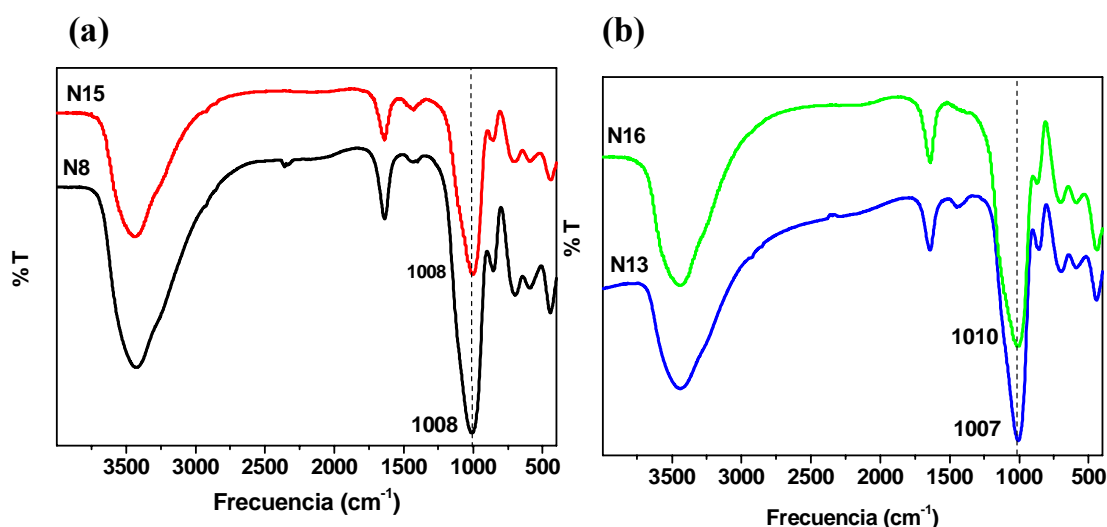


Fig. V.43 Espectros FTIR de los geles N-A-S-H sintetizados con diferentes tipos de silicatos sódicos **(a)** Geles N8 y N15 (con relaciones Si/Al iniciales= 1); **(b)** Geles N13 y N16 (con relaciones Si/Al iniciales= 3)

V.3.1.4.3 Estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)

Las diferencias tanto morfológicas como composicionales de estos nuevos geles N-A-S-H, sintetizados con otro tipo de silicato diferente al empleado anterioremente, fueron analizadas por SEM/EDX.

Las Figuras V.44 (a) y (b) muestran respectivamente dos micrografías junto con sus correspondientes microanálisis (EDX) correspondientes a los geles **N15** y **N16** respectivamente. Con respecto al aspecto morfológico se observa, en ambos geles, independientemente de la relación Si/Al inicial, una morfología globular. No se aprecian diferencias significativas con respecto a los geles N-A-S-H previamente preparados con el silicato neutro (Ver Fig. V.34). Sin embargo, si se centra la atención en la composición química entonces si que se observan diferencias con los anteriores. En la Fig. V.45 se representa en un diagrama ternario la composición química de estos geles (N15 y N16) junto con los geles previamente sintetizados con el silicato “neutro”, N8 y N13.

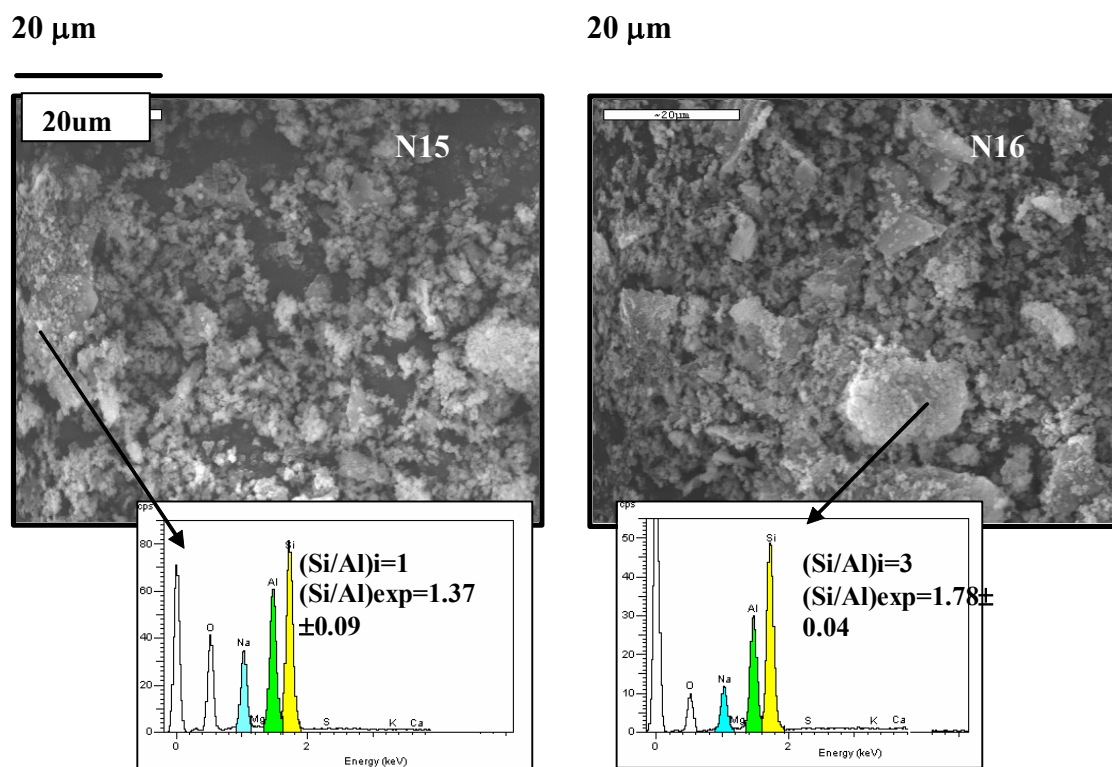


Fig. V.44 Micrografías y análisis EDX de los geles (a) N15 (b) N16

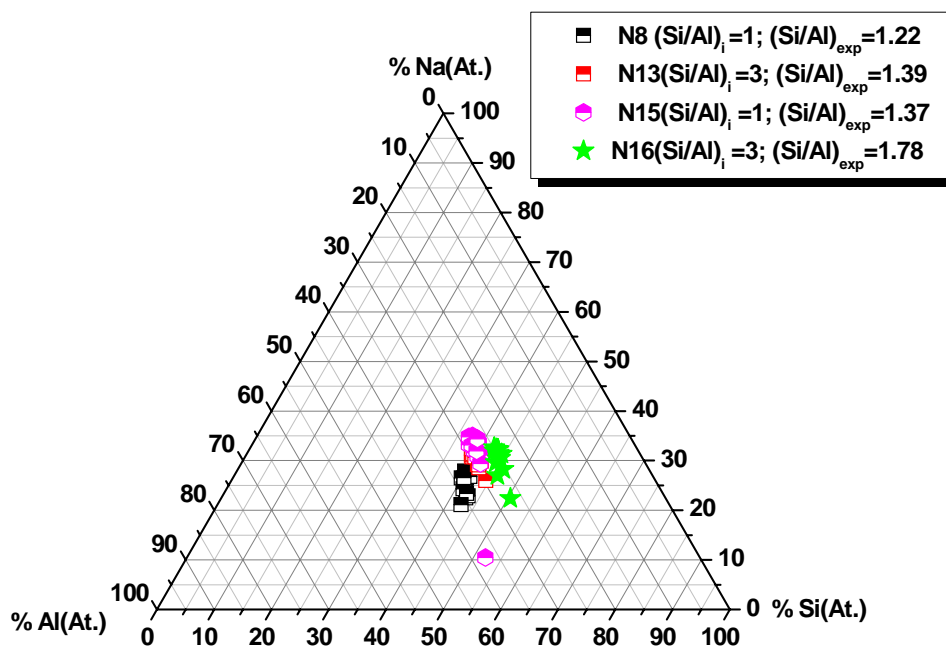


Fig. V.45 Composición química medida por EDX de los geles N8, N13, N15 y N16

Para el caso de los geles N-A-S-H sintetizados con el silicato “básico” se encontró que las relaciones Si/Al experimentales son mayores que las obtenidas con el silicato sódico neutro a pesar de partir con las mismas relaciones iniciales. Las relaciones Si/Al experimentales medidas para los geles **N15** y **N16** son de 1.39 ± 0.09 y 1.78 ± 0.04 respectivamente. La síntesis de los geles N-A-S-H con el silicato “alcalino” permite la formación de geles mas ricos en silicio, si bien en el caso concreto del gel N16, sigue sin alcanzarse el valor inicial Si/Al=3 programado.

La diferencia entra ambos tipos de silicato estriba en la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ la cual condiciona el grado de condensación de las especies químicas que contienen (Ver Fig. V.1). Ambos silicatos presentan diferentes tipos de unidades poliméricas; unidades Q^1, Q^2, Q^3 y Q^4 , siendo las intensidad de las señales, diferentes en cada tipo de silicato. El silicato “básico o alcalino” presenta además unidades Q^0 (monómeros), no presentes en el silicato neutro y las unidades más representativas en el silicato básico son las unidades Q^2 , mientras que en el silicato neutro son las unidades Q^3 (mas polimerizadas). La cinética de la reacción en la formación del gel se ve de hecho influenciada por el grado de condensación de las unidades presentes en disolución.

Cuando se emplean silicatos “alcalinos” cuyas especies mayoritarias presentan un menor grado de condensación (unidades Q^1 y Q^2) se favorece en mayor medida el contacto y el acercamiento entre los tetraedros de sílice y por lo tanto estos reaccionan más fácilmente que cuando se tiene unidades más condensadas (unidades Q^3) [3]. Esto justifica que al emplear como fuente de silicio el silicato alcalino se favorezca la formación de geles más ricos en silicio.

V.3.1.4.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)

Finalmente el efecto del tipo de silicato sódico analizado por NMR (^{29}Si y ^{27}Al). En la Fig. V.46 (a) se muestran respectivamente los espectros de ^{29}Si correspondientes a los geles **N8** y **N15** (sintetizados con diferentes tipos de silicatos y la misma relación inicial Si/Al de 1) y los geles **N13** y **N16** (de nuevo preparados con diferentes tipos de silicatos y relaciones iniciales Si/Al de 3).

Si se centra la atención en la Fig. V.46 (a) y mas concretamente en los espectros correspondientes a los geles N-A-S-H sintetizados con el silicato “básico” (S.B), se observa que estos, al igual que los previamente estudiados (sintetizados con el otro tipo de silicato “neutro”) presentan una única señal ancha y asimétrica. En ambos geles, (relaciones Si/Al iniciales de 1 y de 3), se observa un desplazamiento de la señal del espectro hacia valores de desplazamiento químicos mas negativos con respecto a los preparados con el silicatos neutro. Este desplazamiento es indicativo de que estos geles presentan un mayor contenido en silicio.

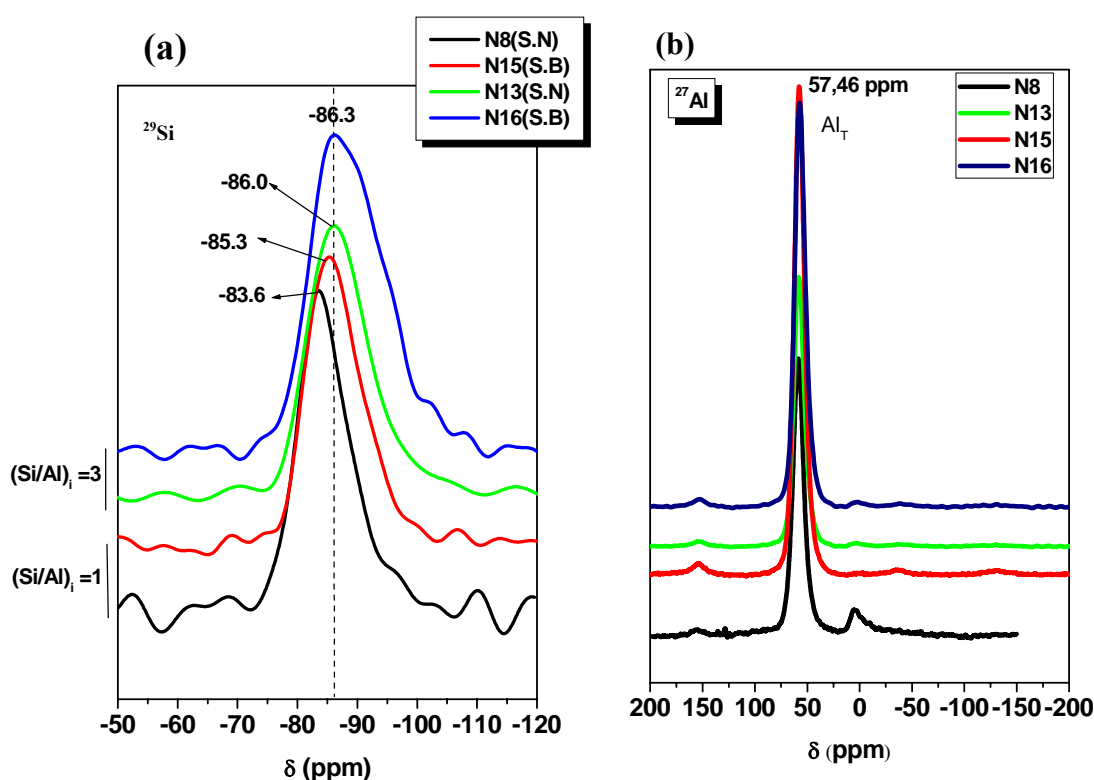


Fig. V.46 (a) Espectros de ^{29}Si -MAS; **(b)** Espectros de ^{27}Si -MAS de los geles N-A-S-H sintetizados con diferentes tipos de silicatos sódicos; (Geles **N8** y **N15** (con relaciones Si/Al iniciales= 1), Geles **N13** y **N16** (con relaciones Si/Al iniciales= 3); (**S.N**; silicato neutro, **S.B**; silicato básico))

Si procedemos a realizar al igual que en los casos anteriores una deconvolución de los espectros de ^{29}Si NMR de estos geles, entonces se observan algunas diferencias interesantes con respecto a los geles sintetizados con el silicato neutro. En la Fig. V.47 se muestran los espectros deconvolutados de estos geles. Así mismo en la Tabla V.20 se

presenta los desplazamientos químicos (δ (ppm)) y los porcentajes de área de las diferentes componentes deconvolutadas para cada uno de estos geles.

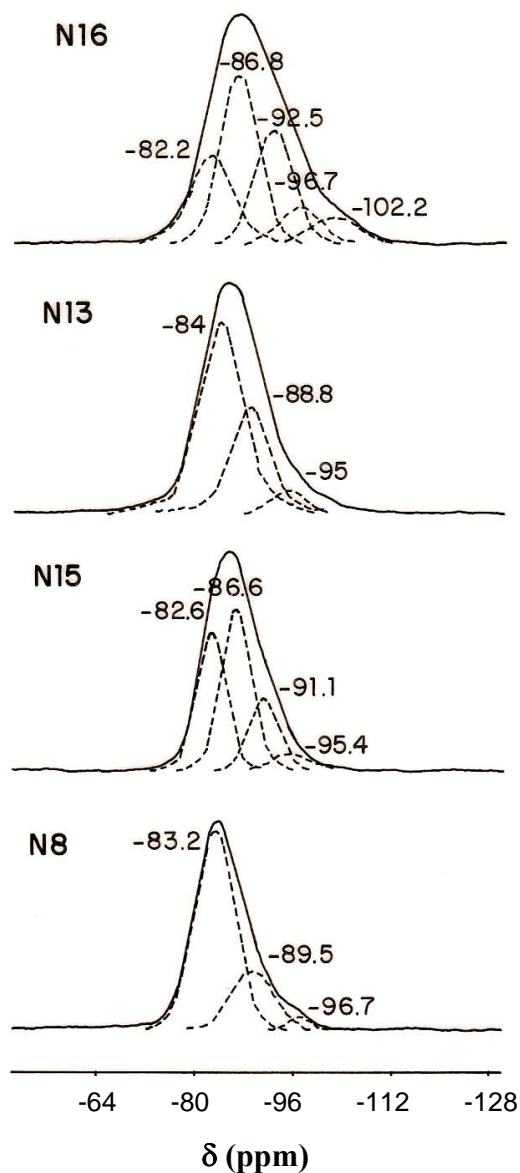


Fig. V.47 Espectros deconvolutados de los espectros de ^{29}Si -MAS de los geles N-A-S-H sintetizados con diferentes tipos de silicatos sódicos: Geles **N8** y **N15** (con relaciones Si/Al iniciales= 1); Geles **N13** y **N16** (con relaciones Si/Al iniciales= 3)

Tabla V.20 Desplazamientos químicos (δ (ppm)) y Áreas de las componentes deconvolutadas de los geles N8, N15, N13, N16

Unidades	N8 (S.N)		N15 (S.B)		N13 (S.N)		N16 (S.B)	
	δ (ppm)	A (%)	δ (ppm)	A (%)	δ (ppm)	A (%)	δ (ppm)	A (%)
$Q^4(4Al)$	-83.2	74.83	-82.6	35.33	-84.0	62.66	-82.2	22.68
$Q^4(3Al)$	-89.5	22.42	-86.6	40.68	-88.8	31.63	-86.8	36.76
$Q^4(2Al)$	-96.7	2.75	-91.1	18.34	-95.0	5.71	-92.5	24.86
$Q^4(1Al)$	-	-	-95.4	5.64	-	-	-96.7	8.66
$Q^4(0Al)$	-	-	-	-	-	-	-102.2	7.04

S.N: Silicato neutro; S.B: Silicato básico

Los espectros deconvolutados de los geles sintetizados con el silicato “alcalino” muestran ciertas diferencias con respecto a los sintetizados con el silicato “neutro”: (Ver Fig. V.42). El espectro deconvolutado correspondiente al gel **N16** muestra cinco componentes centradas en -82.2, -86.8, -92.5, -96.7 y -102.2 ppm que se asocian respectivamente a unidades $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ y $Q^4(0Al)$. Esta última señal probablemente corresponda a unidades Q^4 de un gel de sílice que precipita junto con el gel N-A-S-H. Si comparamos las componentes de este gel con las de su gel análogo sintetizado con el silicato neutro (**gel N13**), se observan diferencias importantes: en el gel N13 solo aparecerían tres componentes hacia -84.0, -88.8 y -95.0 ppm que se asignaban a unidades $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$ y $Q^4(2Al)$ respectivamente. Los pequeños cambios en la posición de desplazamiento químico de las diferentes tipos de unidades $Q^4(mAl)$ podrían ser explicados por el mismo efecto observado en compuestos zeolíticos en los cuales un mismo tipo de entorno puede tener diferentes posiciones cristalográficas y por lo tanto presentar ligeras diferentes valores de desplazamiento químico. Así por ejemplo la zeolita A y la sodalita presentan unidades $Q^4(4Al)$ asignadas a desplazamientos químicos de -89 y -84 respectivamente. Es decir, átomos de silicio con los mismos entornos pueden tener diferentes posiciones cristalográficas, la fortaleza y el ángulo del enlace T-O-Si al ser diferente se traduce en ligeras diferencias en el valor del desplazamiento químico [3,39].

Para el caso del gel N15 se detecta el mismo comportamiento que para el gel N16, de nuevo el espectro deconvolutado muestra la presencia de 4 componentes hacia -82.6 , -86.6 , -91.0 y -95.4 ppm que se asignarían respectivamente a unidades $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$ y $Q^4(1Al)$, mientras que su gel análogo (N8) sintetizado con el silicato neutro solo mostraba la presencia de tres componentes.

Si representamos los porcentajes de las diferentes componentes deconvolutadas correspondientes a los diferentes tipos de entornos $Q^4(mAl)$ de cada gel se observa como en los geles sintetizados con el silicato “alcalino” la componente mas representativa corresponde con la unidades $Q^4(3Al)$, mientras que para los sintetizados con el “neutro” corresponde con las unidades $Q^4(4Al)$ (Ver Fig. V.48), lo cual estaría justificado ya que los geles sintetizados con el silicato alcalino son mas ricos en silicio.

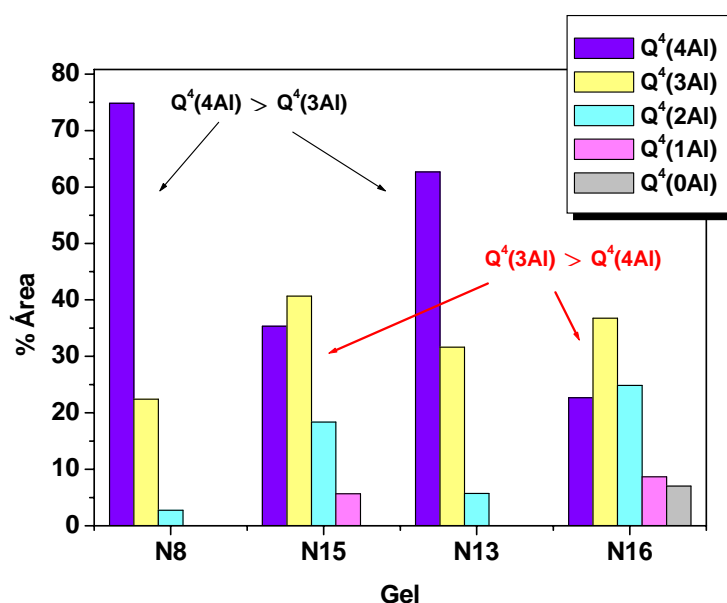


Fig. V.48 Porcentajes de las áreas de las diferentes componentes $Q^4(mAl)$ de los geles N8, N15, N13 y N16.

Así mismo las componentes correspondientes a las unidades $Q^4(2Al)$ aumentan sensiblemente su porcentaje de área en los geles sintetizados con el silicato básico e incluso para estos geles se observa la presencia de unidades $Q^4(1Al)$ y $Q^4(0Al)$, componentes que no aparecían en los geles sintetizados con el silicato neutro, hecho que

ratifica que los geles precipitados con el silicato básico presentes contenidos de sílice mayores.

Si aplicamos de nuevo la ecuación de Engerharld [3] y calculamos las relaciones Si/Al de los geles N15 y N16 se obtienen unos valores de 1.23 y 1.54 respectivamente, valores próximos a los obtenidos experimentalmente por EDX de 1.39 y 1.78, lo cual es coherente con la interpretación de las componentes deconvolutadas. Si comparamos estos valores con los calculados anteriormente para los geles N8 ((Si/Al)_{EDX}= 1.21; (Si/Al)_{NMR}=1.07) y N13 ((Si/Al)_{EDX}= 1.12; (Si/Al)_{NMR}=1.40), ponen de manifiesto que los geles sintetizados con el silicato alcalino presentan contenidos de sílice mayores.

Finalmente si centramos la atención en los espectros de aluminio (Ver Fig. V.46 (b)), no se observan diferencias destacables en función del tipo de silicato empleado. Todos los geles presentan una señal aguda e intensa hacia +58 pmm, señal que corresponde con unidades de aluminio rodeado de cuatro silicios [3], es decir, señal que se asocia a entornos tridimensionales Q⁴(mAl) por lo tanto justificaría la deconvolución realizada para las señales de ²⁹Si. También se detecta la presencia de una pequeña señal hacia +5 pmm que se asocia a aluminio octaédrico de posibles restos de un hidróxido de aluminio que haya podido precipitar junto con el gel.

Por lo tanto, a raíz de los resultados obtenidos se afirma que son varios los factores que limitan las características de los geles formados. El pH juega un papel fundamental en la formación del este tipo de geles N-A-S-H, pero la fuente de sílice empleada también condicionará las características y composición del gel formado.

V.3.1.5 Respuesta de los geles a factores externos. Estudios de estabilidad

Una forma indirecta pero no menos interesante de estudiar las características de los geles sintéticos es la de someterles a la acción de diferentes agentes externos (temperatura, ataques químicos, etc..) y observar la respuesta de los mismos en términos de cambios composicionales o microestructurales.

V.3.1.5.1 *Efecto de la temperatura*

De manera paralela a los ensayos anteriores se seleccionaron algunos geles C-S-H y geles N-A-S-H, para someterles a un tratamiento térmico. Para ello se procedió de la siguiente manera; parte del gel, una vez sintetizado y lavado hasta pH neutro, se introdujo en un contenedor sellado que se mantuvo durante 7 días en una estufa a 85° C y 99 % de humedad relativa. Posteriormente los geles fueron caracterizados por FTIR y XRD.

En el estudio por FTIR de los geles C-S-H, no se observaron diferencias significativas entre los geles “frescos” y los tratados térmicamente. Puesto que todos los espectros fueron similares, se presentan en la Fig. V.49, a modo de ejemplo los espectros de FTIR correspondientes a los *geles C4 y C10*, tanto frescos como tratados térmicamente.

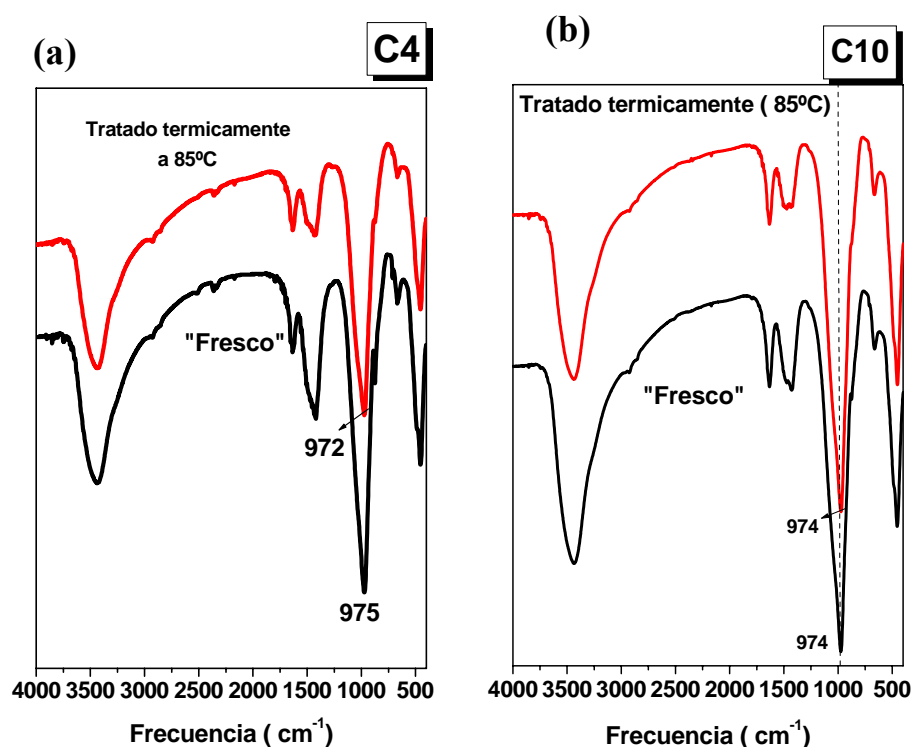


Fig. V.49 Espectros FTIR de los geles frescos y los tratados térmicamente (a) C4 ; (b) C10

Con respecto al análisis por **FTIR** de los geles N-A-S-H tratados térmicamente, tampoco se observaron diferencias significativas de estos con respecto a las muestras originales. A modo de ejemplo, la Fig. V.50 presenta los espectros de FTIR correspondientes a los *geles* **N3** y **N8**, sin tratar y tratados térmicamente (Fig. V.50 (a) y (b) respectivamente). Como se puede observar en dichas figuras no existen diferencias relevantes ni en la intensidad ni en las frecuencias de vibración a la que aparecen las bandas en el gel.

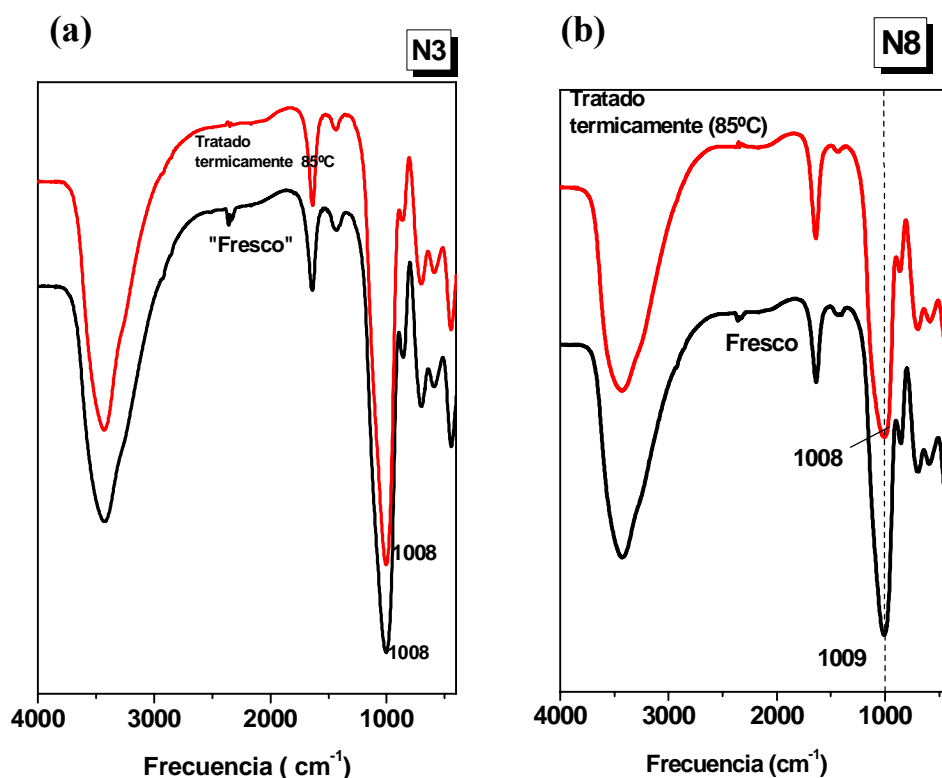


Fig. V.50 Espectros FTIR de los geles frescos y los tratados térmicamente (a) **N3**; (b) **N8**

Sin embargo cuando se estudia este tipo de geles por **XRD** y en especial en el caso de los *geles* **C-S-H**, entonces se ponen de manifiesto algunas diferencias entre los geles tratados térmicamente y los geles frescos. En la Fig. V.51 (a) se presentan los difractogramas de los geles tratados térmicamente. Se observa que en la mayoría de los casos se ha producido una intensa carbonatación, produciéndose como fases cristalinas principales dos polimorfos del carbonato cálcico: la calcita y el aragonito.

Adicionalmente en el caso del difractograma del gel **C10**, se observa que además de presentar los picos característicos de los carbonatos, el difractograma también tiene una serie de picos de pequeña intensidad situados en posiciones de $2\theta = 6.30, 16.2, 31.8, 49.8$ y 55 , que se corresponden con los picos característicos de la tobermorita [40,41], un silicato cálcico hidratado cristalino. Estos picos no se observaban en el gel fresco (Ver Fig. V.51 (b)), de donde se deduce que, como era de esperar, el tratamiento térmico favorece la transformación del gel C-S-H en productos más cristalinos.

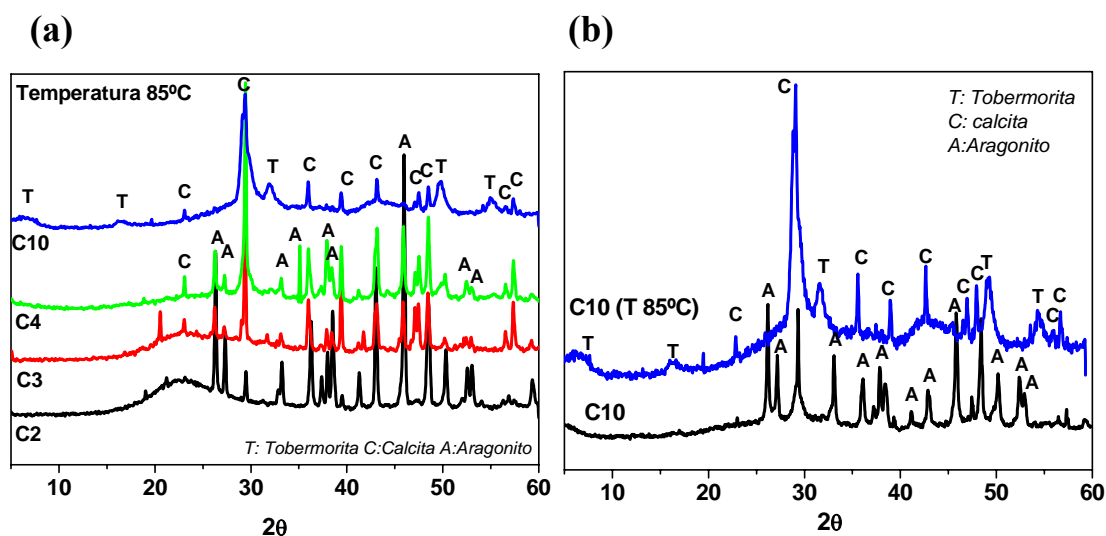


Fig. V.51 (a) Difractogramas de los geles C-S-H tratados térmicamente; (b) Difractogramas del gel C10 “fresco” y tratado térmicamente ($T = 85^\circ\text{C}$)

Sin embargo, los resultados obtenidos a través del análisis por difracción de rayos X para el caso de los **geles N-A-S-H**, no mostraron diferencias entre los geles “frescos” y los tratados térmicamente. A modo de ejemplo en la Fig. V.52 (a) se presentan los difractogramas correspondientes al gel N8 “fresco” y tratado térmicamente a 85°C . En la Fig. V.52 (b) se presentan los difractogramas de los geles N-A-S-H tratados térmicamente; la mayoría de los geles generan un halo ancho situado entre un $2\theta = 20^\circ$ - 35° , típico de los compuestos con escaso orden estructural. No se detectaron fases cristalinas de tipo zeolítico (en el caso del metacaolín, cenizas volantes y otros materiales de naturaleza silicoaluminosa activados alcalinamente, donde el principal producto de reacción es un gel “N-A-S-H”, la formación de especies zeolíticas

cristalinas se ve favorecida por el incremento temperatura y el tiempo de curado térmico [9]).

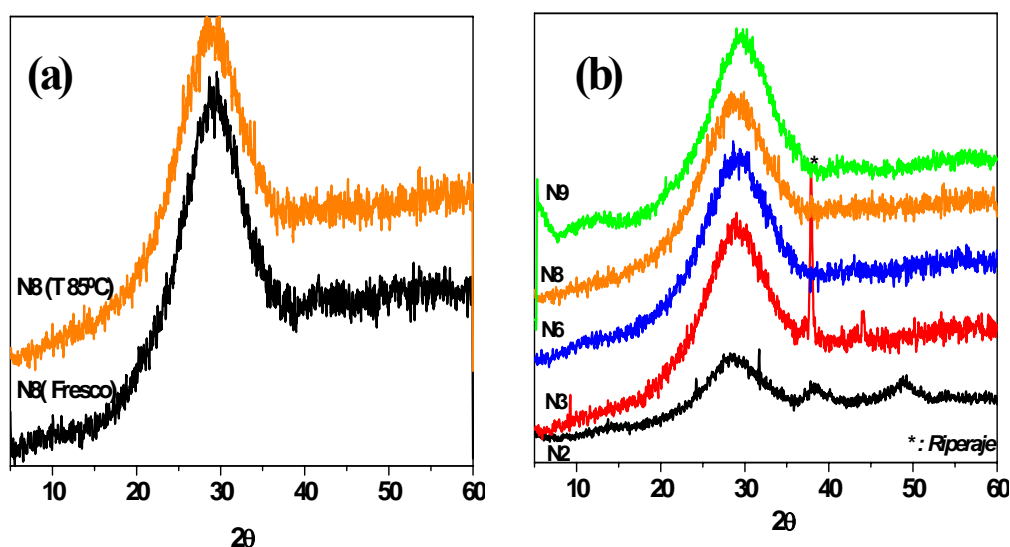


Fig. V.52 (a) Difractogramas del gel N8 “fresco” y tratado térmicamente ($T= 85^{\circ}C$); **(b)** Difractogramas de los geles N-A-S-H tratados térmicamente

V.3.1.5.2 Ataque químico selectivo. Ataque de Takashima

El ataque de Takashima (método de separación química con metanol y ácido salicílico), fue originariamente diseñado para separar la fase intersticial del clinker del Cemento Pórtland de los silicatos [42-43]. En este caso el ataque fue aplicado a los geles C-S-H partiendo de la premisa de que todo el gel CSH es disuelto en la mezcla metanol/ ácido salicílico. La metodología del ataque es la siguiente: 1 gramo de gel se mezcla con ácido salicílico (6 g) y metanol (40 ml) y se mantiene en agitación durante una hora. Transcurrido este tiempo se procede a separar el sólido del líquido mediante filtrado.

El ataque aplicado a los **geles C-S-H** mostró que una parte del gel se disolvía en la disolución de metanol-salicílico y otra parte quedaba como residuo insoluble. Los residuos fueron analizados por FTIR y NMR. En la Tabla V.21 se muestra la relación de geles C-S-H sometidos a este ataque y el porcentaje de residuo insoluble que se obtiene tras el ataque.

Tabla V.21. Porcentajes de residuo insoluble obtenido tras el ataque de Takashima

<i>GEL</i>	$(Ca/Si)_i$	<i>pH</i>	$(Ca/Si)_{exp}$	% <i>RI</i>
C2	1	9.26	0.39	83.20
C4	1	11.14	0.64	91.26
C7	0.8	12.25	0.66	68.28
C8	1.1	12.04	0.80	30.09
C10	1.8	11.90	0.86	21.20

% *RI*: porcentaje de residuo insoluble obtenido tras el ataque

En líneas generales, se puede afirmar que los geles que presentan un mayor porcentaje de residuo, son los de menor relación Ca/Si experimental y menor pH de síntesis, lo que sería indicativo de que en el proceso de síntesis de estos geles el sólido precipitado presenta un alto porcentaje de una fase rica en silicio no susceptible al ataque. Si se centra la atención en los residuos correspondientes a los geles **C8** y **C10** precipitados a un pH de síntesis entorno a 12 y con unas altas relaciones Ca/Si, se observa que los residuos insolubles suponen aproximadamente el 20-30 % del sólido, lo que efectivamente, confirma que en estos casos la fase mayoritaria formada es un gel C-S-H, gel que se solubiliza frente al ataque de Takashima.

El análisis de estos residuos por FTIR mostró que estos estaban constituidos mayoritariamente por carbonatos y restos de un gel rico en sílice. En la Fig. V.53 (a) se presentan a modo de ejemplo, los espectros de FTIR correspondientes a la muestra original del **gel C8**, y al residuo insoluble (RI) tras el ataque de Takashima, así como el espectro resultante de la resta de ambos, que correspondería a la fase atacada y solubilizada en la mezcla de metanol y ácido salicílico. Así mismo, la Fig. V.53 (b) muestra de igual manera, y a modo de ejemplo los espectros FTIR, tanto de la muestra original, como del residuo obtenido tras el ataque de Takashima al **gel C2**, uno de los geles C-S-H sintetizados a bajo pH y con una baja relación Ca/Si.

En general, a medida que aumenta el pH y la relación Ca/Si, disminuye el porcentaje de residuo insoluble, es decir, se forma una mayor cantidad de gel C-S-H.

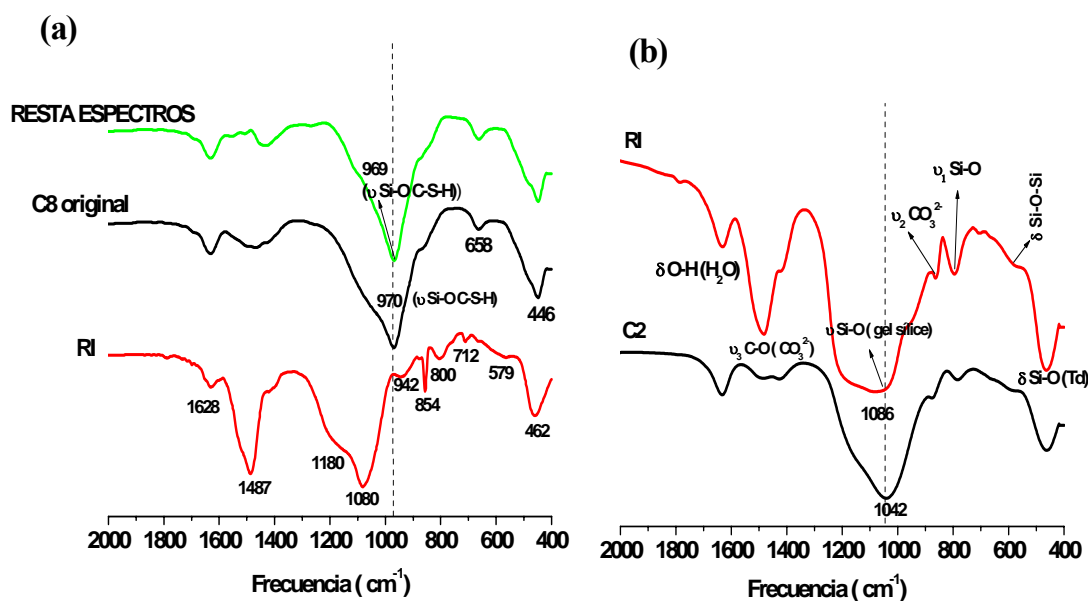


Fig. V.53 (a) Espectros de FTIR del gel **C8**, del residuo insoluble tras el ataque de Takashima y del espectro resta de ambos (Rango 2000-400 cm^{-1}); **(b)** Espectros de FTIR del gel **C2** y del residuo insoluble tras el ataque de Takashima

En la Tabla V.22 se detalla la asignación de las bandas correspondientes al residuo insoluble tras el ataque del gel **C8** con metanol y ácido salicílico. En el espectro del residuo podemos distinguir una banda hacia 1487 cm^{-1} , típica de la tensión asimétrica de los enlaces C-O de los carbonatos, así como otra banda en torno a los 1080 cm^{-1} , con un hombro a 1180 cm^{-1} , típicas de un gel rico en sílice, ambas fases insolubles en la disolución de metanol-ácido salicílico. Sin embargo, si nos fijamos en el espectro correspondiente al gel original, C8, se observa que la banda principal (banda ancha que aparece hacia 970 cm^{-1}) está muy desplazada hacia valores de frecuencia inferiores en comparación con las bandas característica del gel de sílice que aparece en el residuo. Además, en el espectro de la muestra original aparecen otras bandas a 658 cm^{-1} y a 446 cm^{-1} , típicas de geles C-S-H [14] que no aparecen en el espectro del residuo insoluble (Ver Fig V.53 (a)).

Si ahora se centra la atención en el residuo correspondiente al gel **C2** (pH 9.26), se observa que este está constituido por una mezcla de carbonatos y un gel rico en sílice

(Ver Fig. V.53 (b)). La posición de la banda principal del residuo que aparece hacia 1086 cm^{-1} , coincide con la del gel anterior, lo que hace pensar que en ambos casos el producto que precipita junto con el gel C-S-H es un gel de sílice; debemos considerar que el gel C2 el porcentaje de residuo es mucho mayor, lo que ha de asociarse al hecho de que el pH de síntesis es menor. Es decir, se reitera el hecho de que el pH de síntesis condiciona extraordinariamente la formación de geles. Cuanto menor es el pH, mayor es la cantidad de gel rico en silicio que precipita junto con el gel C-S-H. Además, la gran amplitud que posee esta banda induce a pensar en un escaso nivel de ordenamiento estructural de los productos precipitados.

En definitiva, los resultados obtenidos al atacar este tipo de geles sintéticos por el procedimiento de Takashima (las bandas correspondientes al gel C-S-H desaparecen del espectro de FTIR) parece confirmar que el método seguido para la síntesis de geles C-S-H frescos (de muy corta edad) induce la precipitación de un gel rico en sílice junto al gel C-S-H. La proporción de cada uno de estos geles estará condicionada por el pH de síntesis.

Tabla V.22 Asignación de las bandas del **RI** (residuo insoluble) del gel **C8**

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
1628	$\nu_{\text{as}} \text{ O-H (H}_2\text{O)}$
1487	$\nu_{\text{as}} \text{ C-O (CO}_3^{2-})$
1180	$\nu_{\text{as}} \text{ Si-O (gel de sílice)}$
1080	$\nu_{\text{as}} \text{ Si-O (gel de sílice)}$
942	$\nu_{\text{s}} \text{ Si-O}$
854	$\delta \text{ O-C-O (CO}_3^{2-})$
800	$\nu_{\text{s}} \text{ Si-O}$
712	$\delta \text{ O-C-O (CO}_3^{2-})$
579	$\delta \text{ O-Si-O}$
462	$\delta \text{ O-Si-O}$

Con el fin de completar el análisis y caracterización de los residuos obtenidos tras someter a los geles C-S-H a este ataque, se procedió a analizar dichos residuos por ^{29}Si NMR. En la Fig. V.54 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de NMR de ^{29}Si correspondientes al residuo del gel **C8** junto con el espectro de ^{29}Si correspondiente a la muestra original (sin atacar).

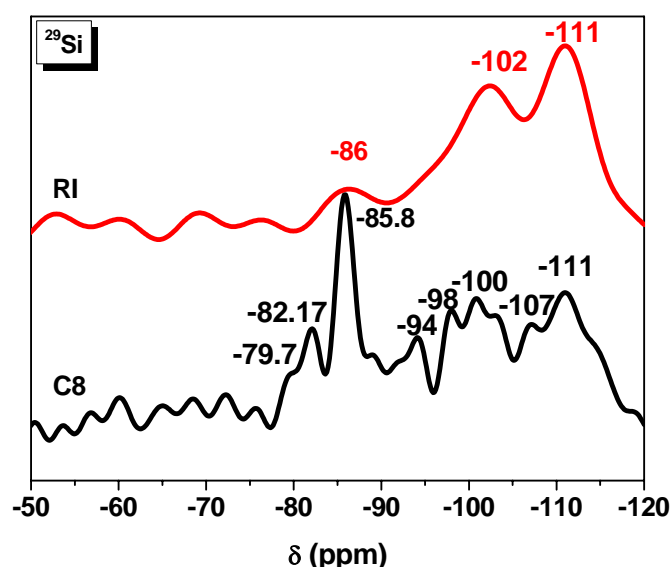


Fig. V.54 Espectros de NMR-MAS de ^{29}Si correspondientes al gel **C8** y su RI tras el ataque de Takashima

Los resultados de la Fig. V.54 pone de manifiesto que para el caso del gel **C8**, el espectro del residuo insoluble se modifica considerablemente con respecto al espectro de la muestra original. El residuo insoluble genera tres señales, hacia -86 ppm, -102 ppm, y -111 ppm, que en definitiva demuestran la eliminación del pico principal correspondiente al gel C-S-H en el espectro original y la magnificación de la parte derecha del espectro. En consecuencia, la señal de -86.0 ppm se asigna a pequeños restos del gel C-S-H [3,26,27] y las otras dos señales anchas y asimétricas en torno a -102.0 y -111.0 ppm, corresponderían a unidades Q^4 , que se podrían asignar a unidades típicas de un gel de sílice o de sílice amorfa [3].

La bibliografía indica que la sílice amorfa presenta un único pero marcado pico con un máximo situado a -110.9 ppm [3], señal correspondiente a los enlaces Si-O-Si. Sin embargo la incorporación o el incremento de ciertas cantidades de cationes alcalinos o alcalino térreos en la estructura de la sílice amorfa provoca la formación de “oxígenos no puente”, es decir oxígenos que enlazan únicamente con un silicio y mantienen una carga neta negativa [3]. La adición de diferentes concentraciones de M_2O a la sílice amorfa (con unidades Q^4 únicamente) podría provocar la presencia de una mezcla de unidades Q^4 y Q^3 . De hecho, Dupree y colaboradores [3] concluyeron que la sílice

amorfa con una cantidad de Na_2O de un 30 % presenta unidades Q^4 a -101.5 ppm y unidades Q^3 a -89 ppm, señales que podrían asociarse a las que presenta el RI del gel C-S-H, situadas en este caso a unos desplazamientos químicos de -102 y -85 ppm. Por lo tanto se podría considerar la posibilidad de que el residuo insoluble que queda tras el ataque del gel C8 con metanol y ácido salicílico podría en realidad estar constituido por una mezcla de productos: sílice amorfa y un gel rico en silicio que incorpora ciertas cantidades de sodio en su composición (recordamos que hemos añadido NaOH como regulador de pH y silicato sódico como fuente de silicio). El procedimiento de síntesis genera geles C-S-H junto a pequeñas cantidades de geles ricos en sílice mas polimerizados.

La efectividad de este ataque también fue probada sobre los geles N-A-S-H. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurría con los geles C-S-H, se observó que en todos los casos el porcentaje de residuo insoluble que quedaba tras el ataque era mayor del 70 %, lo que podría indicar que para este tipo de geles el ataque no es efectivo (o selectivo) como en el caso de los geles C-S-H. Al igual que en el caso anterior se procedió de idéntica manera a analizar el residuo insoluble obtenido tras el ataque. El estudio de los residuos por FTIR mostró que estos eran de naturaleza prácticamente idéntica a la del gel original. A modo de ejemplo se presenta en la Fig. V.55 (a) el espectro del gel N3 original y el espectro del residuo sólido que queda tras el ataque. La Fig. V.55 (b) muestra lo mismo para el caso del gel N8.

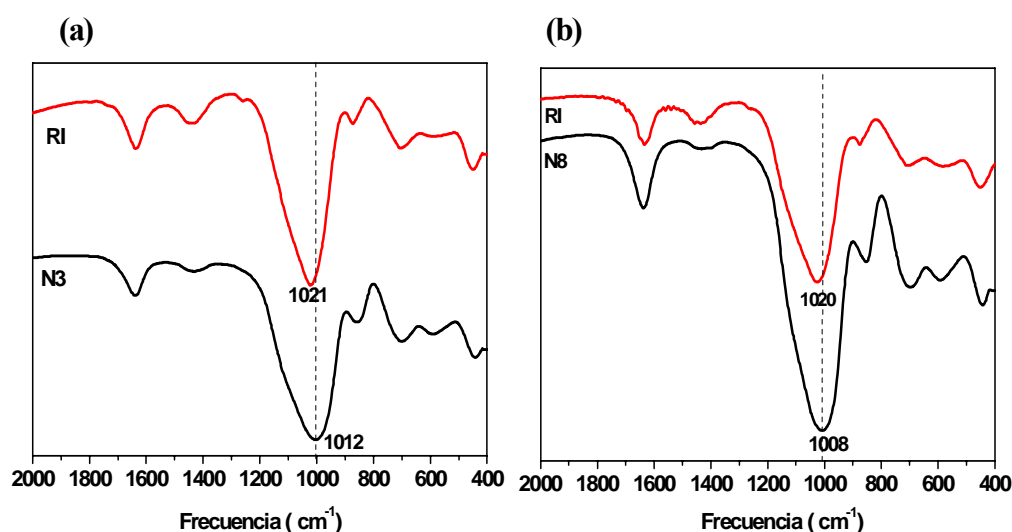


Fig. V.55 Espectros FTIR de los geles originales y los residuos insolubles (RI) tras el ataque de Takashima (a) N3 ;(b) N8

Los espectros de FTIR de los RI son muy similares a los de las muestras originales sin atacar. Se observa, sin embargo, una pequeña diferencia en cuanto a la posición de la frecuencia a la que aparece la banda principal de vibraciones de tensión T-O; esta aparece en los residuos insolubles desplazada hacia valores de frecuencia ligeramente mayores. Este desplazamiento podría encontrar una explicación en la teoría de la “dealuminización” de las zeolitas [3]. La extracción de aluminio del esqueleto estructural se vería traducida en un enriquecimiento en silicio del gel y lo que efectivamente generaría un desplazamiento de la señal de vibraciones de tensión asimétrica Si-O hacia frecuencias mayores. Este proceso, descubierto por Barrer [3] en compuestos de naturaleza zeolitita ocurre en medio ácido. El proceso comienza con la sustitución del catión metálico por H_3O^+ , seguido de una eliminación del par $\text{Al}^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$ dejando en la posición que ocupaba el aluminio lo que se conoce con el nombre de un “nido” hidroxilo (Ver Fig. V.56):

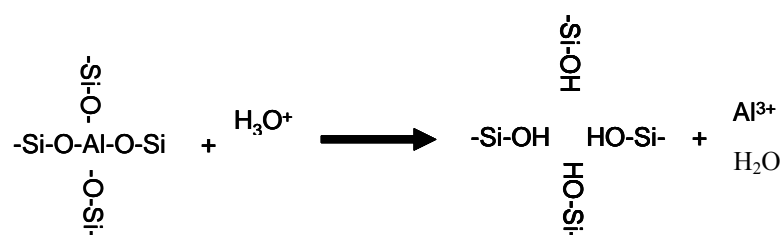


Fig. 56 Proceso de “dealuminización” (extracción de aluminio de la red y generación del “nido” hidroxilo. (Modificado de Ref. [3])

Finalmente los residuos obtenidos en estos geles fueron analizados por NMR. La Fig. V.57 (a) y (b) muestran respectivamente los espectros de ^{29}Si de los residuos de los geles *N3* y *N8* junto con los espectros de ^{29}Si de los geles originales (sin atacar).

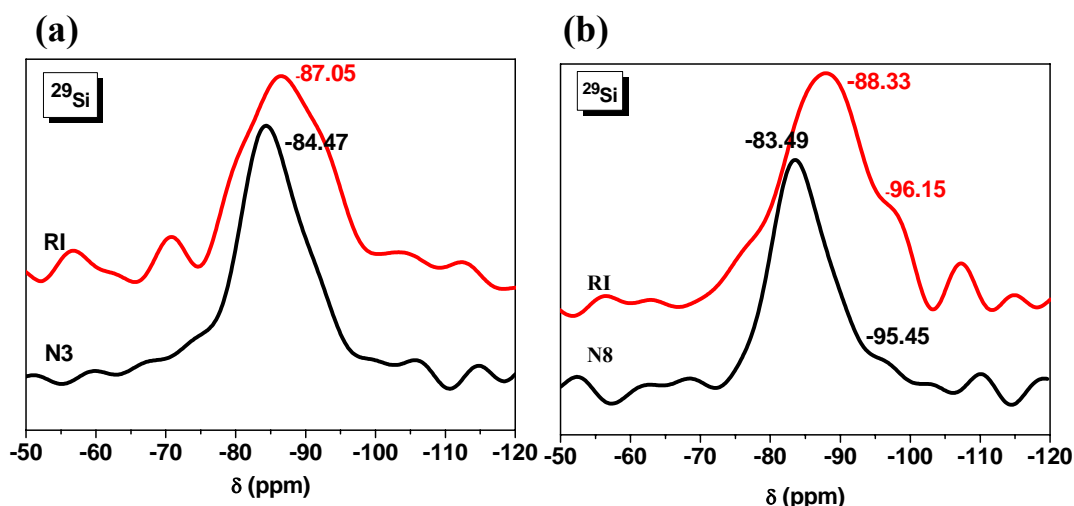


Fig. V.57 Espectros de NMR-MAS de ^{29}Si correspondientes a los geles N-A-S-H y a sus residuos (a) N3 ; (b) N8

Se observa en ambos casos la presencia de una señal ancha y asimétrica desplazada hacia valores más negativos con respecto a los espectros de las muestras sin atacar. El incremento de la relación Si/Al por el proceso previamente explicado de la dealuminización justificaría este desplazamiento [3,44], es decir, el medio ácido en el que se encuentran los geles como consecuencia del ataque de Takashima podría favorecer la eliminación de aluminio de la estructura del gel y por lo tanto la formación de una fase mas rica en silicio.

V.3.1.6 Co-precipitación y caracterización de geles “mezcla” (C-S-H + N-A-S-H)

Como se indicó en el apartado V.2.2.3 con el fin de estudiar la compatibilidad de ambos geles C-S-H y N-A-S-H, se sintetizaron 3 geles “mezcla” (siguiendo la misma metodología empleada en la caracterización de los geles anteriores). Las condiciones de precipitación de estos geles se presentan en la Tabla V.6. Una vez sintetizados fueron caracterizados con las mismas técnicas empleadas en los geles anteriores. Los resultados se muestran a continuación.

V.3.1.6.1 *Estudio por difracción de rayos X (XRD)*

En la Fig. V.58 se presentan los difractogramas correspondientes a los geles “mezcla”. Como se puede observar en dicha figura todos los geles experimentan carbonatación; la presencia de calcio en estos sistemas genera la precipitación de diferentes polimorfos del carbonato cálcico: calcita (c), aragonito (A) y vaterita (v). Además se observan también ciertas diferencias entre los difratogramas de dichos geles “mezcla”. En el difractograma del gel **M1** se observa la existencia un halo en un $2\theta = 20-40^\circ$, similar al observado en los geles N-A-S-H sintetizados previamente (Ver Fig. V.6 (b)).

El difractograma correspondiente al gel **M2** presenta, junto con las fases correspondientes a los carbonatos, un halo en un $2\theta = 25-40^\circ$, similar al observado en el gel M1. Además presenta otra serie de picos de gran anchura correspondientes a un hidróxido de aluminio, la bayerita (JCPDS 01-080-1579).

Finalmente el difractograma correspondiente al gel **M3**, varía significativamente con respecto a los anteriores; se aprecia, junto con las fases correspondientes a los carbonatos, la presencia de una nueva fase que se asigna a un silicoaluminato cálcico hidratado (similar a la strätlingita) de fórmula $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})_{1.11}\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2.25}$ (JCPDS 01-080-1579), cuya composición es ligeramente diferente a la strätlingita estequiométrica (C_2ASH_8). La anchura de los picos correspondientes a esta fase hace pensar en una cierta distorsión estructural.

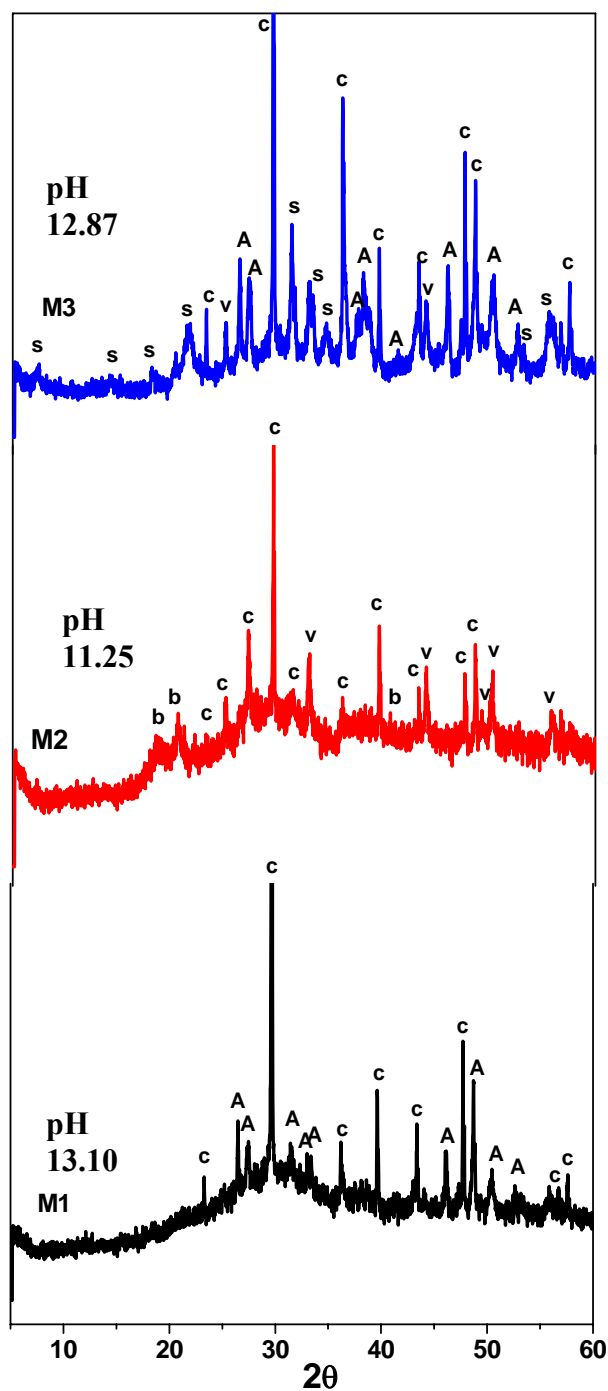


Fig. V.58 Difractogramas de los geles mezcla, *M1*, *M2* y *M3*;
(Leyenda; *s* :strätlingita; *c*: calcita, *A* :Aragonito; *v*:vaterita; *b*:bayerita)

V.3.1.6.2 *Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)*

En la Fig. V.59 se muestran los espectros de FTIR correspondientes a este grupo de geles “híbridos”. Los espectros FTIR muestran ciertas diferencias en función del tipo de gel. El espectro del gel **M1** se asemeja mucho a los espectros FTIR de los geles N-A-S-H sintetizados previamente (Ver Fig. V.7 (b) y V. 26 (b)). Se observa la presencia de una banda principal centrada hacia 999 cm^{-1} asignada a vibraciones de tensión asimétrica de los enlace T-O (donde T: Si o Al). Además, la presencia de un grupo de bandas entre 700 y 430 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de deformación Si-O-Si/Si-O-Al [17-18] podría confirmar la hipótesis de que este gel M1 está mayoritariamente constituido por un gel N-A-S-H. Obviamente hay que considerar que para todos los geles la gran anchura de la banda principal podría ser indicativo de la presencia de mezclas de compuestos en un mismo gel.

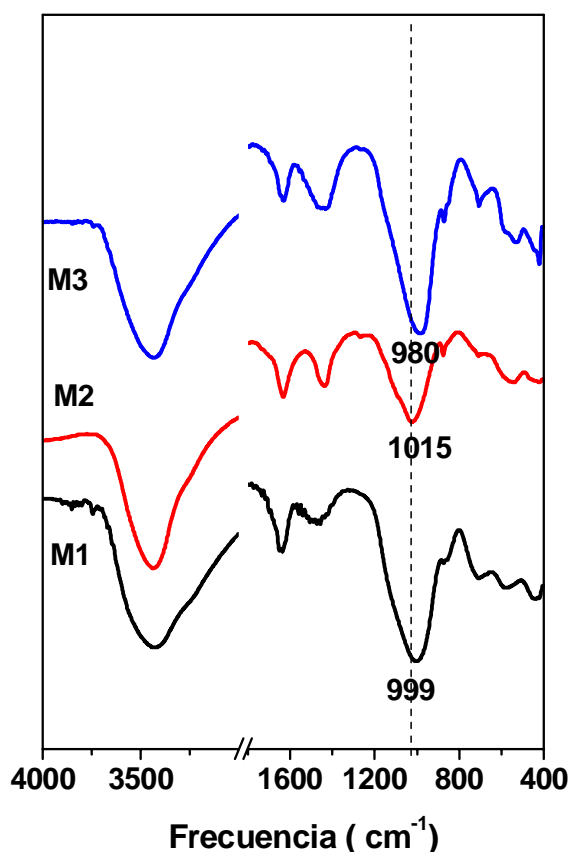


Fig. V.59 Espectros de FTIR de los geles mezcla

La forma del espectro y la posición de las bandas del gel **M2** (sintetizado a un valor de pH de 11.25 y con unas relaciones iniciales de partida de Ca/Si de 0.5 y Si/Al de 1) presenta cambios significativos con respecto al espectro FTIR del gel M1. La banda principal de tensión Si-O que aparece hacia 1015 cm^{-1} , se aleja bastante de la banda característica de los geles C-S-H, que aparece normalmente hacia 970 cm^{-1} [14] y también aparece desplazada hacia valores de frecuencia mayores con respecto a las de los geles N-A-S-H [9-11]. Este gel muestra grandes semejanzas con el gel N14 (sintetizado con bajas relaciones Si/Al y “bajo” valor de pH), cuya banda principal aparece a valores superiores a 1000 cm^{-1} , mas concretamente a 1019 cm^{-1} (Ver Fig. V. 39, Apartado V.3.1.3).

En el gel N14 se observaba, junto la precipitación de un gel rico en sílice, la presencia de un $\text{Al}(\text{OH})_3$. Las bandas correspondientes al $\text{Al}(\text{OH})_3$ eran fácilmente detectables por FTIR (Ver Fig. V. 39), si bien en este caso (gel M2) no se detectan todas las bandas de vibración correspondiente al hidróxido (aunque su presencia ha sido probada por XRD). Esto probablemente se deba a que las bandas de tensión O-H del $\text{Al}(\text{OH})_3$ se encuentren solapadas junto con la del agua. Además tenemos que considerar que en el gel M2 la cantidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$ detectada a través de XRD es mucho menor con respecto a la observada para el gel N14 (Ver Fig. V.38).

En cuanto al espectro correspondiente al gel **M3** la banda principal (ν_{as} T-O (T= Si o Al)), aparece desplazada hacia valores de frecuencia menores (980 cm^{-1}) con respecto a los geles mezcla (M1 y M2), frecuencia que se asemeja mas a la de los geles C-S-H previamente sintetizados (Ver Fig. V.7 (a) y V.36 (a) y Fig. V.60). Se detecta también un grupo de bandas entre $590\text{-}535\text{ cm}^{-1}$ que se asignan a vibraciones de deformación Si-O-Si/Si-O-Al [17-18]. Este grupo de bandas podrían ser indicativas de la presencia de aluminio en el gel C-S-H o bien podrían asociarse con una fase de silicoaluminato cálcico similar a la strätlingita (detectada por XRD, ver Fig. V.58). No obstante, debido a que las fases formadas en todos los casos son silicatos cálcicos o silicoaluminatos y por lo tanto los enlaces vibrarían en la misma región, es probable que se produzca un solapamiento de bandas de los diferentes componentes.

En la Fig. V.60 se representa las frecuencias de vibración de la banda principal de los espectros FTIR (vibraciones de tensión asimétrica T-O) de los diferentes tipos de geles, C-S-H y N-A-S-H, previamente sintetizados, junto con los geles mezcla estudiados en este apartado. Se observa como en función de las condiciones de síntesis cada gel mezcla, estos se asemejan más a geles C-S-H (gel M3) o a geles N-A-S-H (gel M1) o un gel contaminado con $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gel M2). Sin embargo, si observamos mas detalladamente las posiciones de frecuencia de la banda principal de los geles M1 y M3, (Ver Fig. V.59), se comprueba que presentan valores de frecuencia intermedios entre los geles tipo C-S-H y los tipo N-A-S-H. Si ademas consideramos la gran anchura de esta banda no debemos descartar que en realidad haya precipitado una mezcla de ambos geles.

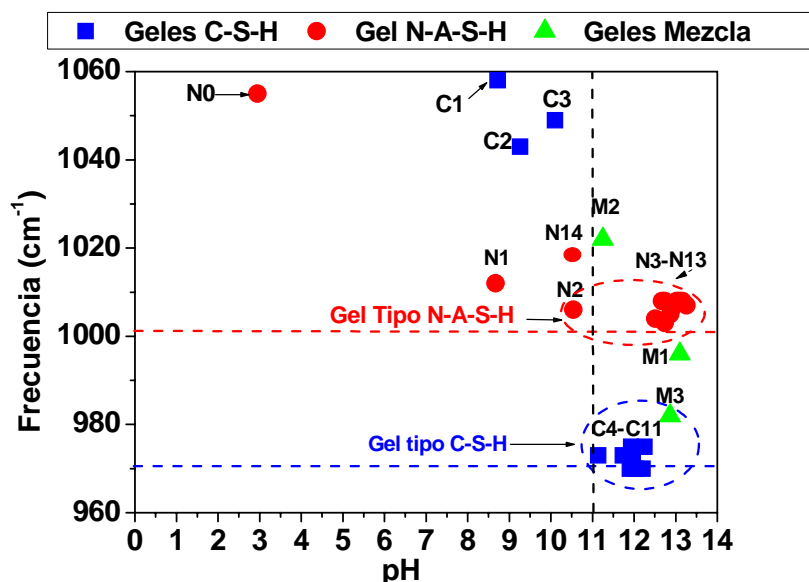


Fig. V.60 Frecuencias de vibración de la banda T-O de los diferentes geles sintetizados

V.3.1.6.3 Estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)

De manera general, a través de la microscopia electrónica se observa que todos los geles muestran una composición química basada en silicio, calcio y aluminio, si bien los contenidos de cada elemento varían en función del tipo de gel.

En la Fig. V.61 se presentan una micrografía, con sus correspondientes análisis EDX, del gel M1. El aspecto físico correspondiente al gel **M1** presenta de nuevo una

morfología globular y por su composición química podría considerarse un gel de silicoaluminato cálcico de elevado contenido en silicio y aluminio (Ver microanálisis EDX Fig. V.61). La cantidad de sodio detectada en este gel es prácticamente despreciable, si bien tenemos que considerar que el análisis de este elemento por EDX es complicado ya que se trata de un elemento muy volátil bajo el haz de electrones. Si consideramos la composición química de este gel y la comparamos con las composiciones químicas del resto de los geles mezcla, M2 y M3, el elevado contenido en silicio detectado es consecuente con la posición de la frecuencia a la que aparece la banda principal (999 cm^{-1}) de tensión asimétrica de los enlaces T-O (ver Fig. V.59).

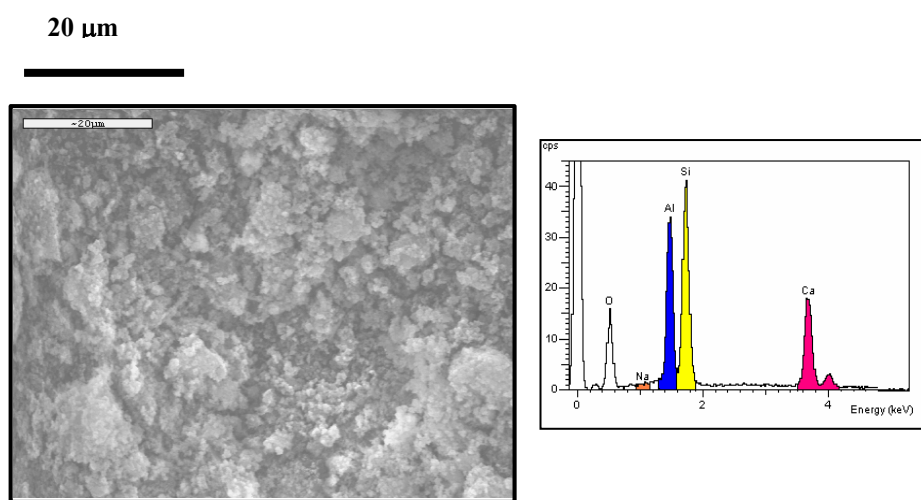


Fig. V.61 Micrografía y análisis EDX correspondiente al gel **M1**

En relación a la morfología del gel **M2** este presenta una morfología más compacta que el caso anterior. La composición química también muestra diferencias con respecto al gel M1, presentando silicio, calcio y aluminio, si bien el porcentaje de aluminio analizado en estas muestras es mucho mayor que para los geles anteriores (ver Tabla V.24). Esto aparentemente entra en contradicción con la regla de Loewenstein [3], en la cual se postula que los silicoaluminatos deberán poseer relaciones $\text{Si}/\text{Al} \geq 1$, ya que las uniones Al-O-Al están prohibidas. Este hecho hace pensar en la posibilidad de que junto con el gel cementoso precipite algún compuesto de aluminio, (de hecho el $\text{Al}(\text{OH})_3$ ha sido observado en el difractograma del gel M2) cuya composición este incluida en el microanálisis; es decir, es posible que al analizar diferentes regiones de la muestra estemos analizando la composición tanto del gel como del posible hidróxido. Además si comparamos el microanálisis y la morfología de este gel con el gel N14 sintetizado a “bajos” valores de pH (ver Fig. V. 40) observamos una gran semejanza, siendo la

diferencia más notable que en este último (N14) en lugar de calcio se detectaba sodio (recordamos que para la síntesis de estos geles se han empleado ambos elementos, sodio y calcio, mientras que para la síntesis del gel N14 se empleó exclusivamente sodio).

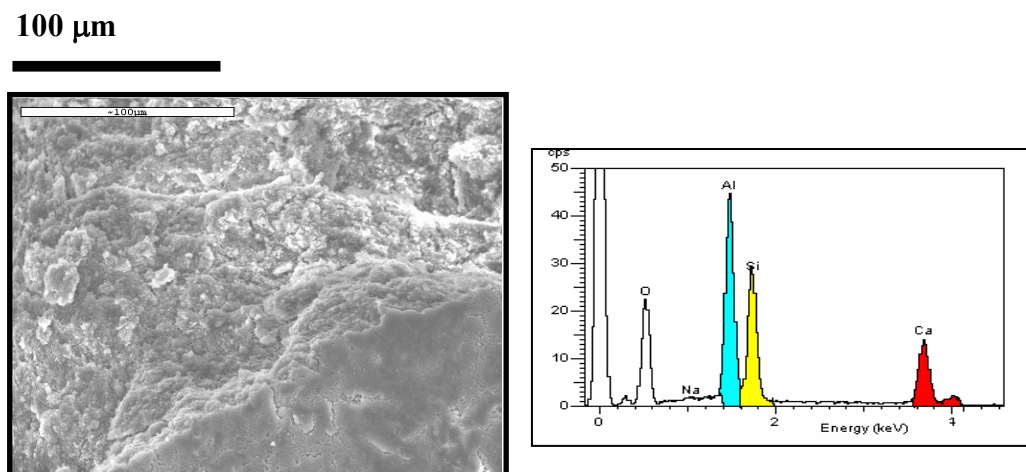


Fig. V.62 Micrografía y análisis EDX correspondiente al gel **M2**

El aspecto físico correspondiente al gel **M3** (Ver Fig. V.63) presenta de nuevo una morfología globular y compacta. La composición química de nuevo esta basada en calcio, aluminio y silicio, si bien es este caso el elemento mayoritario es el calcio. Si consideramos la composición química analizada por EDX, junto con los resultados observados por FTIR, este gel se asemejaría a un gel C-S-H que ha incorporado aluminio en su composición, no obstante el contenido de aluminio detectado es demasiado elevado para tratarse únicamente de un gel C-(A)-S-H, por lo que probablemente en el microanálisis estemos analizando también otras fases que incorporan aluminio, del tipo de la stratlingita observada previamente por XRD. Por esta técnica no se detectan cristales que puedan ser asociadas a esta última fase, pero debemos considerar que el estudio de estos geles es a muy cortas edades de reacción (72 horas), y por lo tanto es probable que el tiempo de crecimiento de cristales no haya sido suficiente.

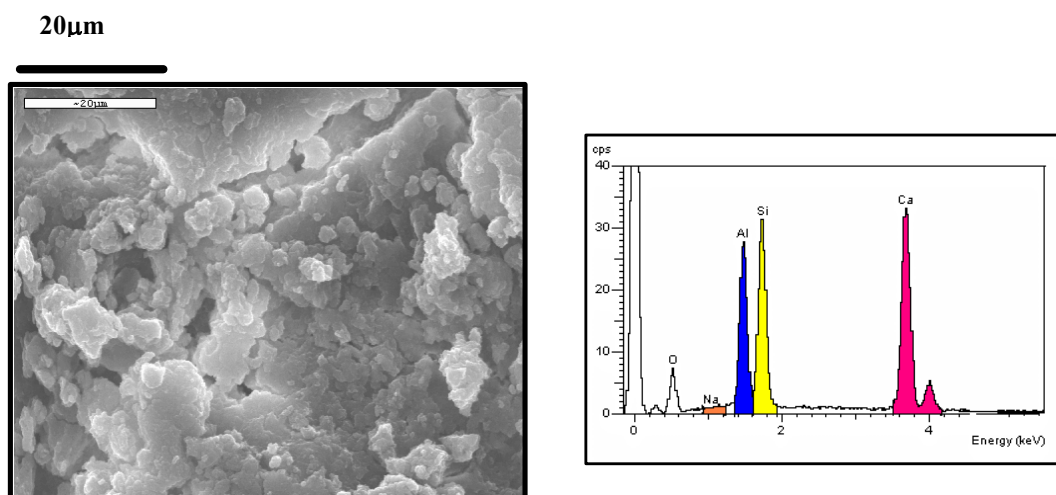


Fig. V.63 Micrografía y análisis EDX correspondiente al gel **M3**

En la Tabla V.22 se muestran las relaciones semicuantitativas medias Ca/Si, Si/Al y Ca/(Si+Al) analizadas para los diferentes geles. De los resultados expuestos de la Tabla V.22 se deduce que tanto la relación experimental Si/Al como la relación Ca/Si es siempre inferior a las inicialmente programadas.

Tabla V.22. Relaciones semicuantitativas Ca/Si y Si/Al experimentales de los geles mezcla medidas por EDX

Gel	pH	(Ca/Si) _i	(Ca/Si) _{exp}	(Si/Al) _i	(Si/Al) _{exp}	Ca/(Si+Al)
M1	13.1	0.5	0.43±0.04	2	1.44±0.12	0.26
M2	11.25	0.5	0.40±0.02	1	0.78±0.09	0.17
M3	12.87	1	0.78±0.08	2	1.35±0.15	0.51

i: inicial ; exp: experimental

En la Fig. V.64 se representan las relaciones experimentales Si/Al frente a las Ca/Si medidas por EDX en diferentes puntos de los geles mezcla. De nuevo se pone de manifiesto que la composición química de los geles mezcla esta basada en calcio, aluminio y silicio, es decir aparentemente los geles podrían ser silicoaluminatos cálcicos con diferentes relaciones Ca/Si y Si/Al, cuyas relaciones dependerán de las

condiciones iniciales de síntesis o incluso para los casos M1 y M3, podría tratarse de una mezcla de ambos geles (C-S-H y N-A-S-H) cuya morfología no nos ha permitido diferenciarlos. En lo que respecta a la cantidad de sodio analizado en todos los geles mezcla fue menor de un 1%. Sin embargo tenemos que considerar la dificultad de analizar sodio a través de esta técnica ya que este elemento es muy volátil bajo el haz de electrones del analizador.

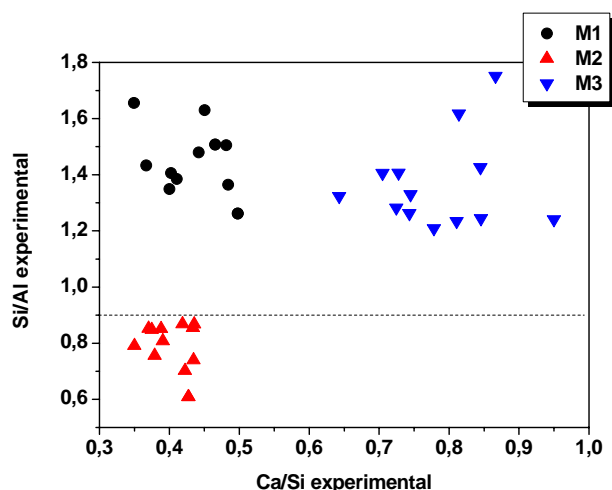


Fig. V.64 Relaciones Si/Al frente a Ca/Si medidas experimentalmente (EDX) de los diferentes geles mezcla

Si representamos en un diagrama ternario los porcentajes en atómico de los elementos que constituyen estos geles Ca, Al y Si se observa que presentan rangos de composición química muy diferentes entre sí (Ver Fig. V.65). El gel con mayores contenidos en silicio corresponde con el gel M1. Para el gel M3, si bien se detecta a través de XRD la presencia de un aluminosilicato cálcico hidratado del tipo de la strätlingita se observa que los rangos de composición analizados se alejan ligeramente de la strätlingita estequiométrica. Además se observa como efectivamente el gel M2 es el que presenta un mayor contenido en aluminio lo cual corrobora los resultados XRD, donde junto con el gel se detecta la presencia de un $\text{Al}(\text{OH})_3$, compuesto que ha esta edad de estudio se encuentra íntimamente mezclado junto con el gel siendo imposible diferenciarlo por SEM/EDX.

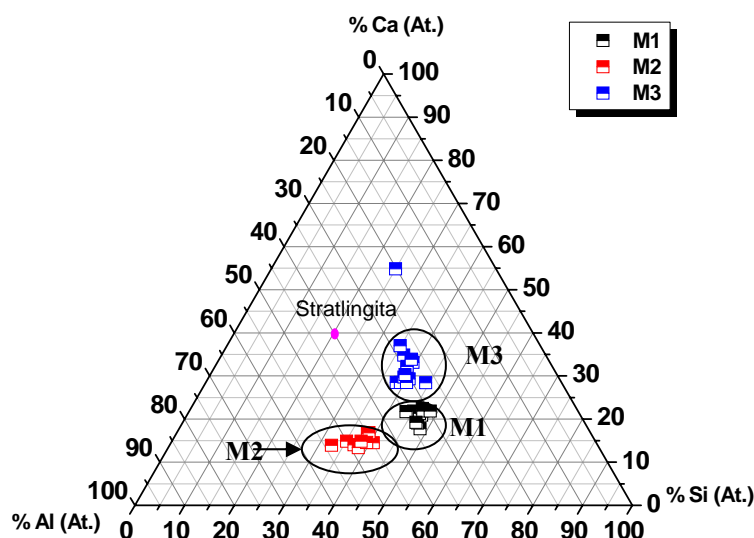


Fig. V. 65 Diagrama ternario Ca-Si-Al donde se ha representado los porcentajes de los diferentes elementos que constituyen los geles

V.3.1.6.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)

Finalmente este grupo de geles híbridos se analizaron por NMR. Los núcleos estudiados por esta técnica fueron ^{29}Si y ^{27}Al . La Fig. V.66 (a) muestra los espectros de ^{29}Si correspondientes a todos los geles mezcla. Así mismo la Fig. V.66 (b) muestra los espectros de ^{27}Al de estos mismos geles.

Si centramos la atención en la Fig. V. 66 (a) se observa que los espectros de ^{29}Si son muy diferentes en función de cada gel. En todos los casos se observa la presencia de una señal ancha y asimétrica, en el intervalo de -85 a -86 ppm. La interpretación de estos espectros es compleja ya que las señales que generan presentan diferentes centros de gravedad que pueden corresponder con diferentes entornos de silicio $\text{Q}^3(\text{mAl})$ o $\text{Q}^4(\text{mAl})$ [3]. Además la anchura de los picos podría ser indicativa de la presencia de diferentes componentes.

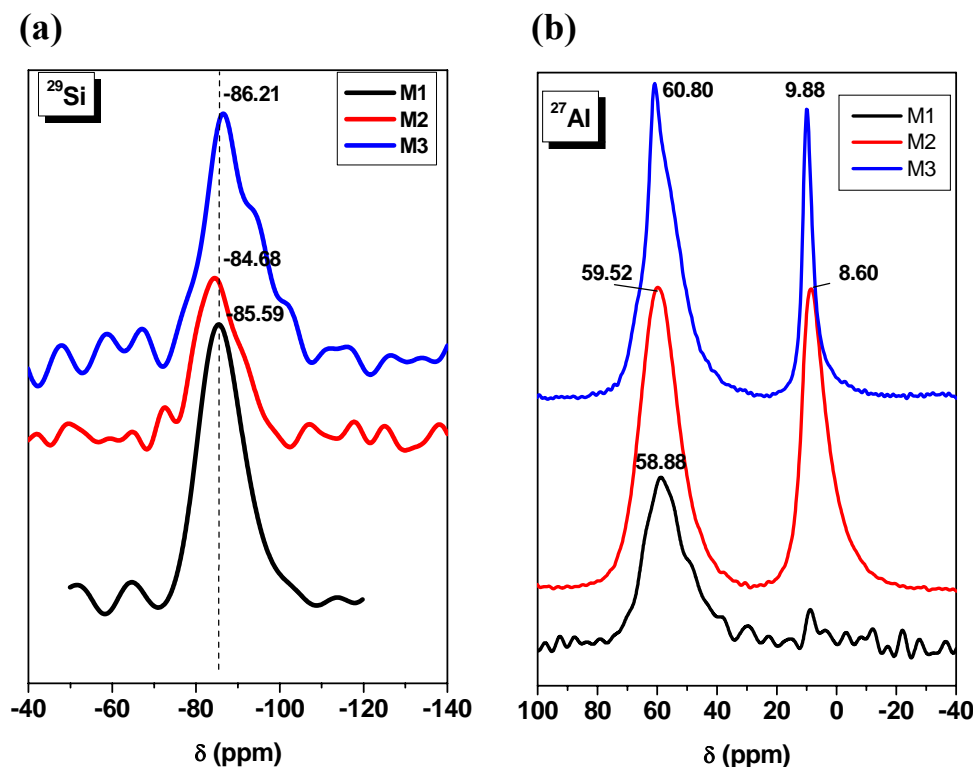


Fig. V 66 Espectros de (a) ^{29}Si (b) ^{27}Al de los geles Mezcla, M1, M2 y M3

Si centramos la atención en los espectros de ^{27}Al se observa también importantes diferencias entre los espectros de los geles M1, M2 y M3. El espectro del gel **M1** muestra una única señal ancha y asimétrica hacia +58.88 ppm, señal que se asocia al aluminio en un entorno tetraédrico [3]. La presencia de este pico en esta posición indica que el Al en estos geles se atribuye a tetraedros de aluminio rodeado por 4 tetraedros de silicio, lo cual es característico del aluminio en precursores zeolíticos (ambientes $\text{Alq}^4(4\text{Si})$) [3]. Por lo tanto la señal de aluminio de este gel presenta grandes similitudes con la señal de ^{27}Al que presentan los geles N-A-S-H. La ausencia de señales de aluminio octaédrico induce a pensar que en esta muestra el único producto precipitado o por lo menos el compuesto mayoritario es un gel de silicoaluminato alcalino, similar al N-A-S-H, donde los iones Na han sido sustituidos por calcio (gel tipo (N,C)-A-S-H). Estos datos que se confirman por SEM/EDX

Para el caso de los geles **M2** y **M3**, ambos presentan dos tipos de señales situadas en torno a $+60 \pm 1$ ppm y hacia 9 ± 1 ppm, señales que se asocian respectivamente al

aluminio tetraédrico y octaédrico [3]. Sin embargo existe unas pequeñas diferencias en el desplazamiento químico (δ (ppm)) de las señales en función del tipo de gel.

En el espectro de los geles **M3** las señales del aluminio tetraédrico (+60.8 ppm) y octaédrico (+9.88 ppm), podrían ser asignadas respectivamente a Al_T y Al_O presente en la strätlingita [45,46]. Considerando el elevado contenido en calcio (observado por SEM/EDX) y la frecuencia de vibración de la banda principal correspondiente a los enlaces Si-O (Ver Fig. V.60) no se descarta que junto a esta fase exista un gel C-S-H que incorpore aluminio en su composición, y por lo tanto parte de la señal del Al_T corresponda a este gel [47], por lo que aparece a valores mas positivos que el gel M1.

En el gel **M2**, la señal de +59.95 ppm, está ligeramente desplazada hacia valores menores que la que aparece para el Al_T de la strätlingita. La posición a la que aparece esta señal recuerda a la típica señal del aluminio tetraédrico de los geles del tipo N-A-S-H, por lo tanto podriamos pensar que en este caso el gel se trate de un gel tipo N-A-S-H, donde el calcio a sustituido al sodio, es decir, silicatos cálcicos con aluminio tetraédrico. La otra señal de +8.65 ppm es asociada a la precipitación junto con el gel anterior de un hidróxido de aluminio [3].

Si retomamos los espectros de ^{29}Si de estos geles y realizamos una deconvolución de los espectros (Ver Fig. V.67) se observa como efectivamente las señales correspondientes a los geles M1, M2 y M3 muestran múltiples componentes.

Si consideramos los resultados obtenidos en el análisis de estos geles a través de las diferentes técnicas (XRD, FTIR y SEM/EDX) así como los resultados observados en los espectros de ^{27}Al podríamos realizar la siguiente interpretación; para el caso del gel **M1**, se observa la presencia de 4 componentes situadas a -79.6, -83.5 -88.7 y -95. 2 ppm. Las componente de -79.6 y -83.5 ppm podría corresponder respectivamente con unidades Q^1 y Q^2 de un gel C-S-H [26], sin embargo si consideramos la frecuencia de vibración de la banda principal de FTIR y los análisis composicionales observados por SEM/EDX (Ver Fig. 65) y los resultados de los espectros de ^{27}Al -NMR, el gel se asemeja mas a un gel tipo silicoaluminato alcalino con un elevado contenido en calcio

((N,C)-A-S-H), y por lo tanto las componentes de -83.5 -88.7 y -95.2 ppm podrían asignarse respectivamente a unidades $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$ y $Q^4(2Al)$ [3].

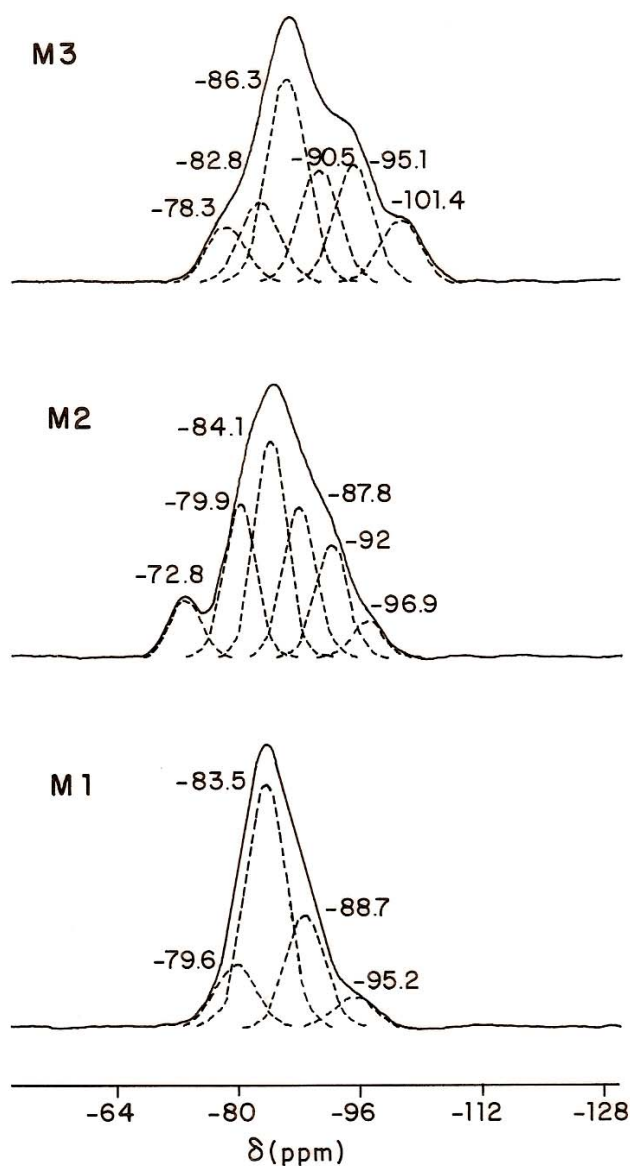


Fig. V.67 Espectros deconvolutados de ^{29}Si de los geles Mezcla, M1, M2 y M3

Para el caso del gel **M2** se observa la presencia de 6 componentes. La componente de -72.8 ppm se asignaría a unidades Q^0 , posiblemente pertenecientes a restos del silicato que no ha reaccionado. El resto de las componentes se podrían asignar de manera análoga al caso anterior (gel M1), la componente de -79.9 y -84 ppm podrían corresponder con unidades Q^1 y Q^2 de un gel C-S-H, pero si de nuevo consideramos la presencia de aluminio tetraédrico que normalmente por la posición viene asociado a geles tipo N-A-

S-H, las componentes de -84 , -87.8 , -92.06 y -96.9 se asignarían respectivamente a unidades $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$ y $Q^4(1Al)$.

Finalmente el espectro de ^{29}Si correspondiente al **gel M3** muestra la presencia de 6 componentes. De nuevo la asignación es compleja ya que estas componentes podrían corresponder con diferentes tipos de geles, geles C-S-H que han incorporado aluminio en su composición (-78.3 (Q^1), -82.8 ($Q^2(1Al)$) y -86.3 (Q^2)), pero también podrían corresponder con las componentes que presenta los strätlingita (-82.8 ppm ($Q^2(1Al)$), -86.3 ppm ($Q^2(1Al)$), -90.5 ppm (Q^2) y -95 ($Q^3(1Al)$)), sin embargo estas posiciones se encuentran desplazados hacia valores mas negativas con respecto a los valores de la strätlingita estequiométrica [46,47] .

Resumiendo, los datos de que disponemos por ahora junto con la complejidad de estos sistemas, en los que interviene diferentes elementos no nos permite concluir una asignación definitiva de las diferentes componentes. A raíz de los resultados obtenidos en este intento de precipitación simultánea de geles C-S-H y geles N-A-S-H se deduce que el método de síntesis aplicado no parece permitir la formación de estas dos fases diferenciadas (gel C-S-H y N-A-S-H) coexistiendo como sólidos co-precipitados puros. En definitiva, los resultados en relación a la co-precipitación de los geles no son concluyentes. Todos los geles formados presentan una composición química basada en silicio, calcio y aluminio, si bien, los porcentajes de estos elementos varían en función de las condiciones iniciales de síntesis. En resumen tanto por la bibliografía [48-50], como por nuestra propia experiencia (observaciones descritas en el capítulo IV del presente trabajo de investigación) se plantea la necesidad de una investigación mas exhaustiva no solo en la metodología sino también en lo que respecta a los límites composicionales de estos geles. En este sentido una primera aproximación en el estudio de compatibilidades de ambos sistemas (geles C-S-H y N-A-S-H) consiste en el estudio del efecto que ejercen los diferentes cationes implicados en la formación de estas fases, sobre los geles objeto de nuestra atención; es decir, el efecto de los álcalis, aluminio y la sílice sobre los geles C-S-H y el efecto del calcio en los geles N-A-S-H. Esta investigación se describe en la segunda parte de este capítulo de la tesis.

V.3.1.7 Recapitulaciones en torno a la síntesis de geles cementantes en atmósfera de laboratorio

Como consecuencia de los resultados hasta aquí analizados se pone de manifiesto la existencia de un procedimiento sencillo para sintetizar *dos tipos diferentes de geles* cementantes a temperatura ambiente: geles tipo C-S-H y geles N-A-S-H.

En la síntesis de ambos tipos de geles se ha demostrado que el valor del pH juega un papel crítico a la hora de determinar tanto el grado de polimerización como la composición final del gel resultante. Las características químicas y estructurales de los geles no dependen tanto de las relaciones Ca/Si o Si/Al iniciales, sino que el factor limitante en la síntesis es el pH.

Las diferencias tanto en la composición como en la microestructura de estos geles se han puesto sobradamente de manifiesto a lo largo de la descripción y discusión de los resultados obtenidos. Los geles C-S-H sintéticos (silicatos cálcicos hidratados), al igual que el gel C-S-H obtenido en la normal hidratación del cemento Pórtland, poseen una estructura lineal (unidades Q^1 y Q^2), mientras que los geles N-A-S-H sintéticos (aluminosilicatos alcalinos hidratados) presentan estructuras muy similares a las del gel producto principal de la activación alcalina de las cenizas volantes: estructuras tridimensionales basada en unidades Q^n (mAl).

En el caso de los geles C-S-H, estos no precipitan puros, sino que lo hacen junto con otro gel rico en silicio. Si representamos la longitud media de cadena calculada para los diferentes geles C-S-H sintetizados tanto en función del pH como en función de la relación Ca/Si medida experimentalmente (Ver Fig. V.68 (a) y (b)) se ve claramente que el valor del pH condiciona la estructura del gel formado, es decir que a medida que aumenta el pH de síntesis la longitud media de cadena del silicato cálcico disminuye considerablemente. Una tendencia similar se observa con respecto a la misma relación Ca/Si, a medida que el gel se enriquece en calcio se produce su depolimerización. Si bien las condiciones del método de síntesis empleado condicionan la formación de geles C-S-H con longitudes medias de cadena mayor que las típicas encontradas en la pasta de un cemento Pórtland, donde la MLC suele ser de 5 u 8 eslabones.

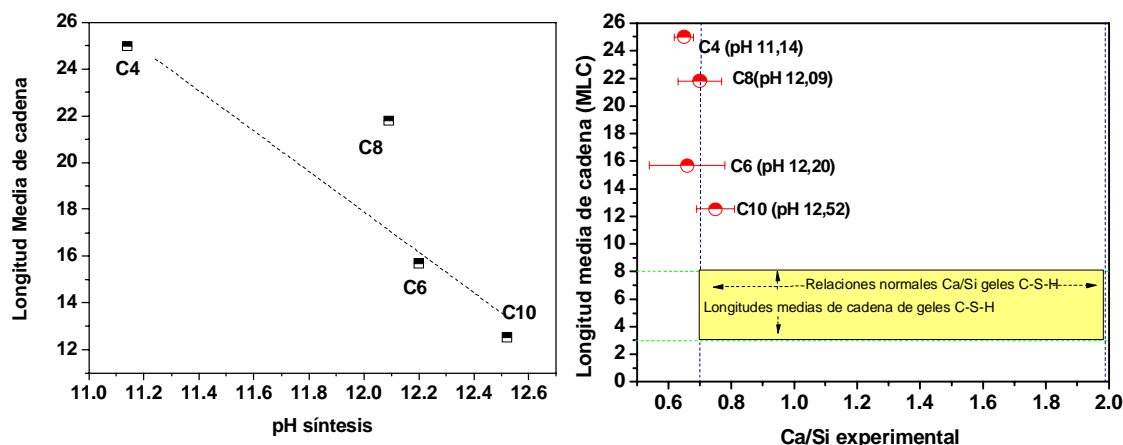


Fig. V.68 (a) Longitud media de cadena frente al pH de síntesis de los geles C-S-H; **(b)** Longitud media de cadena frente a la relación Ca/Si experimental de los geles C-S-H

Además la metodología de síntesis empleada adolece de no evitar la carbonatación de las muestras lo que interfiere en los análisis de los diferentes geles obtenidos. La carbonatación condiciona en gran medida tanto la composición química como las características microestructurales de los geles C-S-H formados obteniéndose relaciones Ca/Si menores que las inicialmente programadas. Ello justifica que los geles C-S-H hasta ahora obtenidos presentan ciertas diferencias tanto composicionales como estructurales con los obtenidos en la hidratación normal de un cemento Pórtland.

En relación a la síntesis de los geles N-A-S-H, el proceso de sol-gel permite la precipitación de una manera relativamente sencilla de geles composicional y estructuralmente muy similares a los obtenidos en la activación alcalina de las cenizas volantes. La carbonatación en este caso parece no jugar un papel tan determinante en las características composicionales del gel formado, en comparación con los geles reales procedentes de la activación de cenizas.

Las relaciones Si/Al determinadas en los geles N-A-S-H (a excepción del N14) se encuentran por encima de la unidad lo cual está de acuerdo con la regla de Loewenstein [3]. Otro factor importante que condiciona la composición química de estos geles es el tipo de silicato sódico empleado en la síntesis; el grado de condensación de las unidades de silicio condiciona la composición final del gel, de manera que al disminuir

dicho grado de condensación en las especies iniciales aumenta las relaciones Si/Al del producto, si bien no se llega a alcanzar los contenidos iniciales programados cuando queremos obtener geles con valores Si/Al mayores de 2.

En lo que respecta a la posibilidad de utilizar este procedimiento para precipitar de forma conjunta ambos geles (C-S-H y N-A-S-H), los resultados obtenidos hasta el momento no son concluyentes, debido en parte a la dificultad de diferenciar un gel de otro con las técnicas de caracterización empleadas, en el hipotético caso de que ambos se hubieran formado simultáneamente; si bien los resultados obtenidos hacen dudar de que la precipitación de geles C-S-H y N-A-S-H puros sin la presencia de otras fases. Se observa la precipitación de fases diferentes a las esperadas (hidróxidos de aluminio y silicoaluminatos cálcicos del tipo de la strätlingita), fases cuya formación viene condicionada en gran medida por el valor del pH de síntesis y las concentraciones de los reactivos iniciales.

Por otro lado se observa que los rangos composicionales de algunos de los geles “mezcla” sintetizados son muy similares a la de los obtenidos en la activación alcalina de mezclas de ceniza/cemento a temperatura ambiente. Si representamos en un diagrama ternario (Ver Fig. 69) los porcentajes de calcio, silicio y aluminio constituyentes de estas mezclas con los obtenidos en la activación de los sistemas ceniza /cemento (apartado IV.4.2.3) se observa como los geles sintéticos M3 y M1, presentan grandes similitudes composicionales con las mezclas reales. Por lo tanto parece obvia la necesidad de un estudio más exhaustivo en torno al efecto de los diferentes elementos en cada tipo de gel, estudio que se desarrolla en la segunda parte de este capítulo.

En relación a los estudios de estabilidad llevados a cabo sobre estos geles se pueden destacar varios aspectos. Con respecto a la temperatura, en líneas generales se puede concluir que el incremento de la temperatura, en las condiciones de ensayo aquí establecidas y para el caso de los geles C-S-H, favorece la cristalización de los productos de reacción; sin embargo para el caso de los geles N-A-S-H, el tiempo de ensayo empleado en el tratamiento térmico no es suficiente para la formación de especies cristalinas de naturaleza zeolítica (si bien, hay que considerar que son geles muy jóvenes y el tratamiento térmico a los que se les somete es relativamente suave).

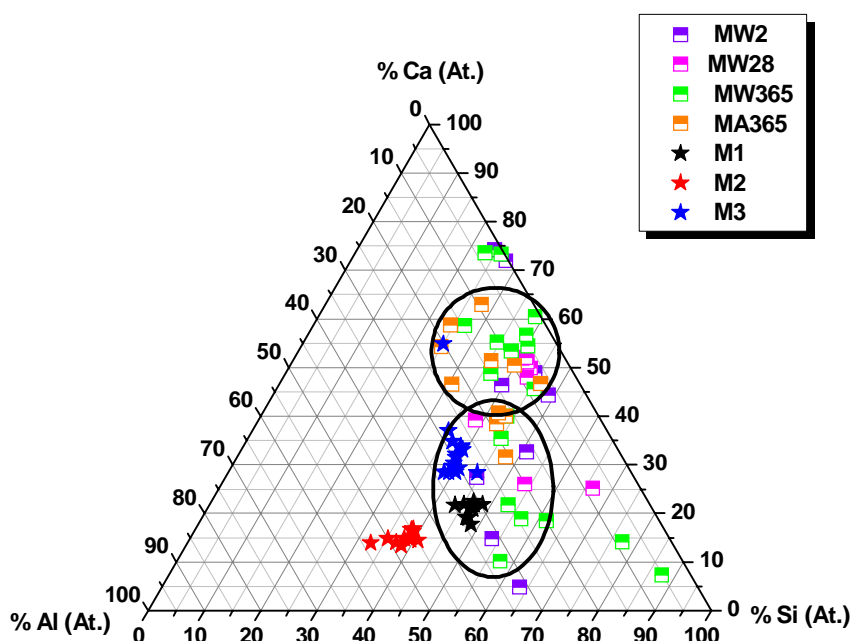


Fig. V.69 Diagrama ternario Ca-Al-Si (% en atómico) donde se representa la composición química de los geles “mezcla” sintéticos, junto con la de los productos de la activación/hidratación de las mezclas Ceniza/Cemento

Con respecto a la respuesta de los geles a los ataques químicos y mas concretamente al ataque de Takashima, se observan claras diferencias entre los geles C-S-H y los geles N-A-S-H. En el caso de los geles C-S-H estos experimentan un ataque considerable (dejando residuos que pueden llegar hasta un 30 %). El análisis del residuo insoluble confirma que junto con el gel C-S-H precipita una fase rica en silicio, fase que tiene una mayor preponderancia en los geles C-S-H sintetizados a menores valores de pH; es decir, a través de este ataque se confirmaría que el pH condiciona enormemente la formación de los geles, favoreciendo la precipitación de fases ricas en silicio conforme disminuye el pH de síntesis.

Finalmente con respecto a la respuesta de los geles N-A-S-H a este mismo ataque selectivo la interpretación es más compleja; los porcentajes obtenidos en los residuos insolubles inducen a pensar que el ataque no es tan efectivo como en el caso de los geles C-S-H. De hecho el análisis de los residuos insolubles muestra unos resultados singulares que podría sugerir una “dealuminización” del gel, debido a las condiciones ácidas del medio metanol / ácido Salicílico.

V.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS GELES SINTETIZADOS EN ATMÓSFERA INERTE

A lo largo de la primera parte de este capítulo V se comprueba que la metodología de trabajo escogida permite sintetizar tanto geles C-S-H como geles N-A-S-H mediante el procedimiento de sol-gel. Si bien, también se comprueba que estos geles, y particularmente los geles C-S-H, sufren carbonatación al estar en contacto con el CO₂ atmosférico lo que impide que se alcancen los valores Ca/Si inicialmente programados. Es por ello por lo que se decidió introducir unas modificaciones en el método de síntesis de estos geles: trabajar en atmósfera inerte (evitando el CO₂ atmosférico) y cambiar el tipo de silicato empleado, lo cual atiende a la posibilidad de formar geles con mayores contenidos en silicio y una reducción en la concentración inicial de los reactivos. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Las Tablas V.7 y V.8 muestran respectivamente los geles C-S-H y N-A-S-H sintetizados introduciendo estas modificaciones en el método. La caracterización de los geles se muestra a continuación.

V.3.2.1. Caracterización de geles C-S-H

Para el caso de los geles C-S-H se sintetizaron (con las modificaciones en el método explicadas anteriormente) dos tipos de geles, **C12** y **C13**, con relaciones iniciales Ca/Si de 1.9 y 1.2 respectivamente. Cada uno de estos geles se sintetizaron por octuplicado. Las características de estos geles aparecen en la Tabla V.7. Los geles una vez precipitados fueron analizados por XRD, FTIR, TEM/EDX y NMR. A continuación se detallan los resultados obtenidos.

V.3.2.1.1 Estudio por difracción de rayos (XRD)

La Fig. V.70 muestra los difractogramas correspondientes a los geles **C12** y **C13**.

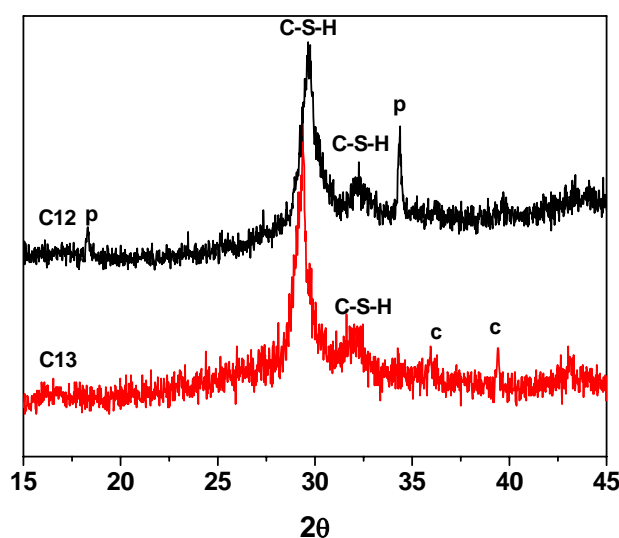


Fig. V. 70 Espectros de XRD de los geles C12 y C13; (*Leyenda; C-S-H; gel C-S-H; c : calcita; p: portlandita*)

Los difractogramas de ambos geles muestran la presencia de unos picos hacia valores de 2θ de 29.9 y 31.9° característicos de un gel C-S-H tipo I [51-52]. En el caso concreto del gel C12 como consecuencia de la elevada relación Ca/Si inicial (Ca/Si = 1.9), junto con el gel precipita la portlandita ($2\theta = 18.3$ y 34.3°). También se detecta la ligera presencia de unos picos poco intensos en $2\theta = 35.9$, 39.4 y 43.4° que corresponderían a un carbonato cálcico, la calcita. A pesar de realizar la síntesis de los geles en atmósfera controlada de nitrógeno y su posterior manipulación en el interior de una AtmosBag®, las muestras experimentan una muy ligera carbonatación, no obstante, si comparamos los difractogramas de estos geles con los obtenidos para las muestras sintetizadas en atmósfera de laboratorio (Ver Fig. V.6 (a) y V.25 (a)), se observa que la carbonatación que sufren estos últimos es mucho mayor (los picos correspondientes a los carbonatos en los geles sintetizados en atmósfera de laboratorio presentan intensidades mucho mayores). La ligera carbonatación que sufren estos geles es muy posible que se produzca durante el propio proceso de análisis de los materiales a través de las diferentes técnicas.

V.3.2.1.2 *Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)*

La Fig. V.71 muestra los espectros **FTIR** de los geles C12 y C13. Los geles C-S-H sintetizados en atmósfera inerte presentan las mismas bandas de vibración, típicas de geles C-S-H [8,14], que presentaban los geles sintetizados en atmósfera de laboratorio: la banda de 970 cm^{-1} asignada a vibraciones de tensión asimétrica Si-O (unidades Q^2), la de 660 cm^{-1} asignada a vibraciones de deformación Si-O-Si y la de 450 cm^{-1} también asignada a vibraciones de deformación O-Si-O de los tetraedros [14]. Sin embargo, se observan también algunas diferencias entre ambos geles; para el caso del gel **C12**, como consecuencia de la relación Ca/Si inicial de 1,9, junto con las bandas características del gel C-S-H se detecta la presencia de una banda aguda hacia 3637 cm^{-1} , en forma de hombro, que de acuerdo con la bibliografía corresponde con las vibraciones de tensión asimétrica O-H de la portlandita [14]. La precipitación de esta fase no se detecta en el caso del gel C13 sintetizado con relaciones Ca/Si menores. En estos espectros también se detecta la presencia de una banda hacia 810 cm^{-1} , que se asigna a las vibraciones de tensión simétricas Si-O del gel C-S-H (unidades Q^1) [14].

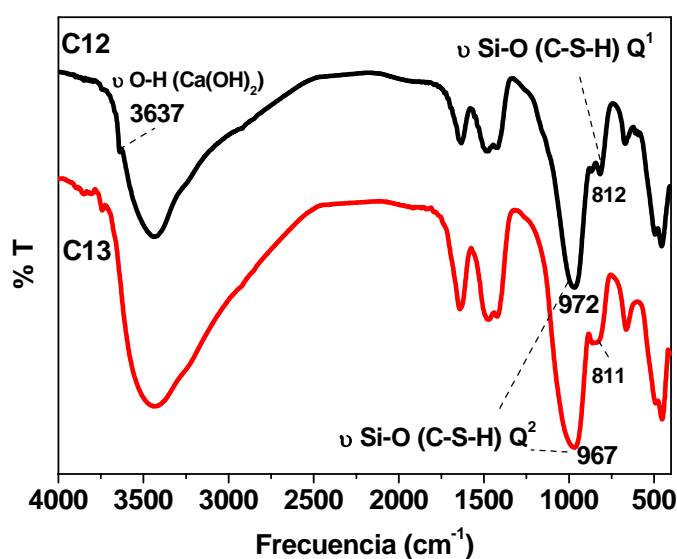


Fig. V.71 Espectros FTIR de los geles C12 y C13

V.3.2.1.3 Estudio por microscopia electrónica de transmisión (TEM/EDX)

Con el fin de realizar un análisis mas detallado de estos geles, tanto la morfología como la composición química fueron analizadas por TEM/EDX. Las Figuras V.72 (a) y (b) muestran respectivamente las micrografías de los geles C12 y C13.

El análisis de la composición química del **gel C12** reveló un dato interesante: el valor experimental de la relación Ca/Si era de 1.6; ligeramente inferior al valor programado (1.9). Junto con el gel C-S-H (Ver Fig. V.72 (a), punto A), que presentaba una composición bastante homogénea, se observó la presencia de algunos nanocristales de portlandita (Ver Fig. V.72 (a), punto B). Durante el análisis de este gel por TEM/EDX (que se realizó de manera previa al análisis por FTIR y XRD) no se detectó la presencia de carbonatos, lo que de nuevo sugiere que la carbonatación que sufren estas muestras se produce durante el proceso de caracterización. Con respecto al análisis del gel **C13** se observó un gel morfológicamente similar al anterior (Ver Fig. V.72 (b), punto A) con una relación Ca/Si experimental de 1.09, muy próxima al valor inicialmente programado de 1.2. No se detectó la presencia ni de portlandita ni de carbonatos en esta muestra.

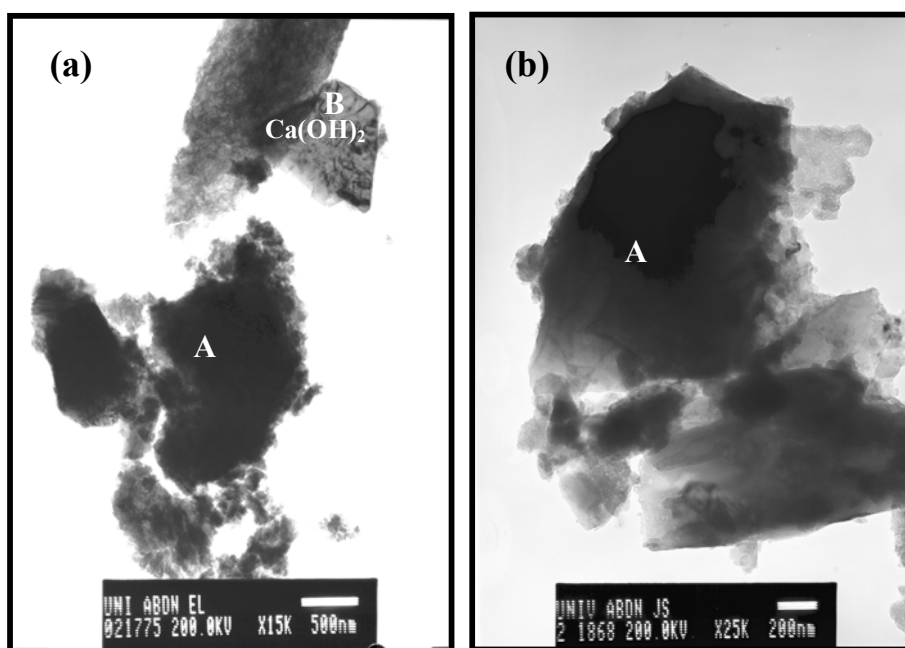


Fig. V.72 Micrografía de (a) gel C1 (punto A: gel C-S-H, punto B: nanocristal de portlandita); (b) gel C13 (punto A: gel C-S-H, observación realizada a través de TEM)

V.3.2.1.4 *Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)*

Finalmente, para completar el estudio microestructural los geles fueron analizados por NMR. El núcleo analizado fue ^{29}Si . La Fig. V.73 muestran los espectros de ^{29}Si de los geles C12 y C13.

Con respecto al gel **C12**, el espectro muestra dos picos bien definidos a hacia -78 ± 1 ppm y a -83 ± 1 ppm. De acuerdo con la bibliografía [26,47,53] el primer pico correspondería a tetraedros de silicio de dímeros o en posición de fin de cadena (unidades Q^1) y el segundo pico podría asignarse a tetraedros de silicio en posición intermedia de cadena (unidades Q^2). En el espectro también se observa la presencia de una pequeña señal hacia -89 ppm, que podría corresponder con unidades Q^3 mas polimerizadas (posiblemente asociadas a un gel de sílice). El empleo de una solución de silicato sódico como materia prima es posible que induzca la formación de restos de un gel de sílice junto con el gel C-S-H.

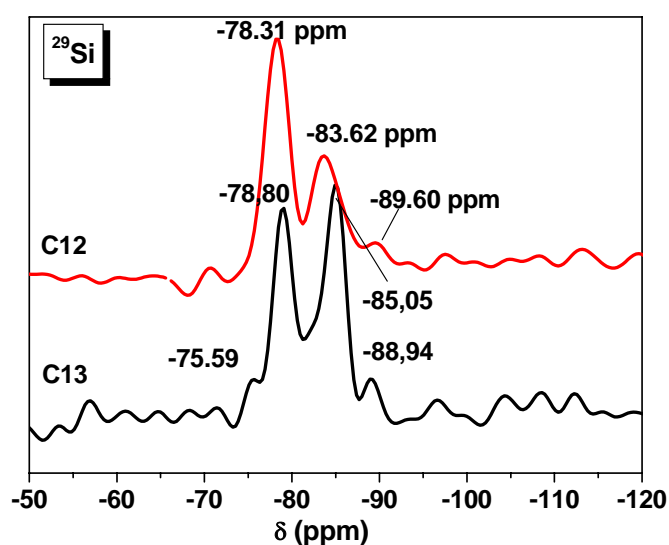


Fig. V.73 Espectros de NMR de ^{29}Si correspondientes a los geles C12 y C13

En el espectro del gel **C13** se observan ciertas diferencias con respecto al anterior (C12). Además de los picos hacia -78 ± 1 y -85 ± 1 ppm, que corresponden respectivamente a unidades Q^1 y Q^2 típicas de un gel C-S-H, también presenta unas pequeñas señales hacia -75.59 y -88.94 ppm que, de acuerdo con la bibliografía corresponden

respectivamente con unidades Q^0 (tetraedros aislados de sílice) y Q^3 (estructuras planas) [26,53]. Probablemente, y al igual que en el caso anterior, estas señales pertenecerían a restos de un gel de sílice o del silicato sódico empleado como fuente de sílice.

Si procedemos a hacer un análisis más exhaustivo de estos geles y realizamos la deconvolución⁶ de sus espectros de ^{29}Si entonces se observa la presencia de varias componentes (Ver Fig. V.74). La Tabla V.23 muestra los desplazamientos químicos (δ (ppm)) junto con los porcentajes de área (%) de las diferentes componentes.

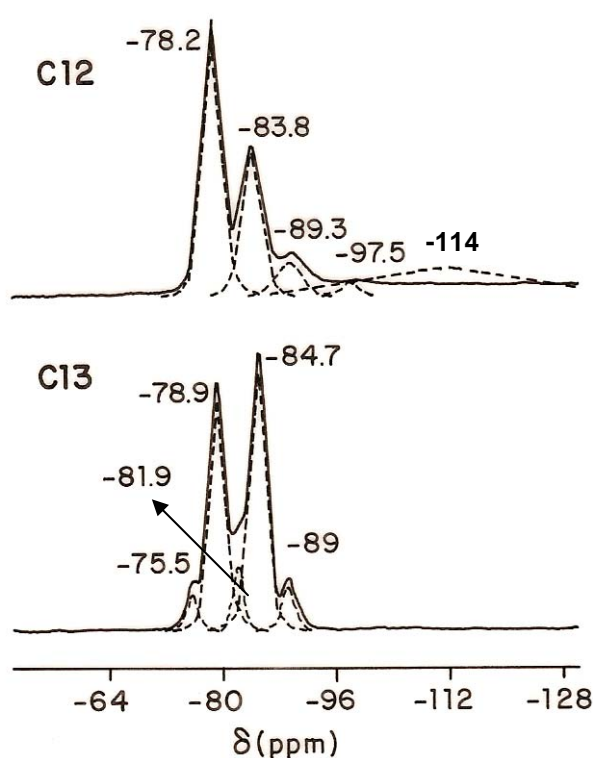


Fig. V.74 Espectros deconvolutados de ^{29}Si de los geles C12 y C13

⁶ Programa empleado en la deconvolución de los espectros de NMR; DMFIT

Tabla V.23 Desplazamientos químicos (δ (ppm)) y áreas (A (%)) de las componentes deconvolutadas de los geles C12 y C13

Unidades	C12		C13	
	δ (ppm)	% A	δ (ppm)	% A
Q^0	-	-	-75.5	4.94
Q^1 (C-S-H)	-78.2	40.56	-78.9	38.86
Q^2 (L) (C-S-H)	-	-	-81.9	6.60
Q^2 (C-S-H)	-83.8	21.31	-84.7	44.36
Q^3	-89.3	6.95	-89.0	5.24
Q^3	-97.5	1.55	-	-
Q^4	-104.0	29.56	-	-

El gel **C12** muestra la presencia de cinco componentes; las dos primeras a $-78,2$ y -83.8 ppm corresponderían a las unidades Q^1 y Q^2 del gel C-S-H, el resto de las componentes serán unidades mas polimerizadas que probablemente pertenecerán a un gel de sílice que precita junto con el gel C-S-H. Si centramos la atención en el gel **C13** se observa que además de las típicas componentes de -78.9 y -84.7 ppm (unidades Q^1 y Q^2 del gel C-S-H), existen otras tres componentes hacia -75.5 , -81.9 y -89.0 ppm. Como hemos mencionado anteriormente las componentes de -75.5 y -89.0 ppm corresponderían respectivamente a unidades Q^0 y Q^3 , de un gel de sílice o bien a restos del silicato sódico de partida. Si bien, aparece una tercera componente a -81.9 ppm (con un bajo porcentaje de área, Ver Tabla V.23), que no aparece en el gel C12 (con una relación Ca/Si mayor). Al igual que en los geles C-S-H sintetizados en la primera parte de este capítulo esta señal se podría asociar a los tetraedros de silicio descritos anteriormente por Faucon en posiciones puente, unidades Q^2 (L) [27].

Estos datos concuerdan con lo observado anteriormente en los geles sintetizados en atmósfera de laboratorio (ver apartados V.3.1.1.4 y V.3.1.2.4) y también concuerdan con la teoría de Faucon por la cual la presencia de unidades Q^2 (L) se asocia únicamente a geles C-S-H de bajas relaciones Ca/Si. A medida que esta relación aumenta el porcentaje de este tipo de unidades disminuye y los espectros obtenidos se asemejan más a los geles C-S-H de una pasta de cemento [8].

En la Fig. V.75 se representa los porcentajes de área de las componentes asignadas al gel C-S-H (unidades Q^1 , $Q^2(L)$ y Q^2). En dicha Fig. se observa cómo el gel C12, que presenta una relación Ca/Si mayor es el que presenta un mayor contenido en unidades Q^1 , es decir, se trata de un gel menos polimerizado.

Si se compara las intensidades de las señales correspondientes a las unidades Q^1 y Q^2 de los diferentes geles C12 y C13 junto con sus respectivos porcentajes de área, se observa que para el primer caso (gel C12) la señal correspondiente a las unidades Q^1 es mas intensa que la señal correspondiente a las unidades Q^2 . Sin embargo para el caso del gel **C13**, ocurre justo lo contrario ($Q^2 > Q^1$). Estudios llevados a cabo por *Cong y Kirkpatrick* [26] demostraron que la estructura del gel depende de la relación Ca/Si. Nuestros resultados están en concordancia con estos estudios en los cuales se establece que los silicatos cálcicos hidratados de menor relación Ca/Si (geles mas ricos en silicio) están formados principalmente por cadenas largas de tetraedros Q^2 (geles tipo tobermorita), mientras que los de mayor relación Ca/Si (geles mas ricos en calcio) están formados principalmente por dímeros Q^1 y cadenas cortas con unidades Q^1 e intermedios Q^2 . Este hecho fue también observado en la primera serie de geles sintetizados en atmósfera de laboratorio, donde las unidades $Q^2 > Q^1$. Por lo tanto los geles sintetizados con relaciones Ca/Si iniciales de 1.2 (Ca/Si_{exp} 1.08) se asemejarían mas a geles tipo tobermorita, mientras que los geles de relación Ca/Si iniciales 1.9 (Ca/Si_{exp} 1.6) serían mas del tipo jennita.

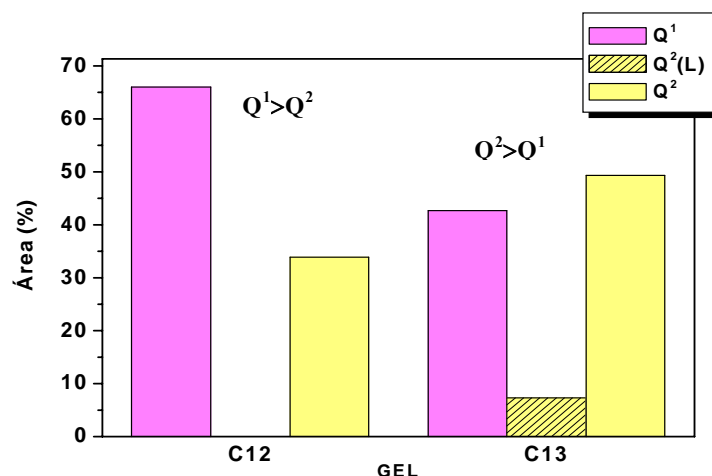


Fig. V.75 Áreas (%) de las componentes deconvolutadas de los geles C-S-H en los geles C12 y C13

Si comparamos los espectros de estos geles con los de los geles sintetizados en atmósfera de laboratorio se observan algunas diferencias (Ver Fig. V.35 (a)); y es que los geles sintetizados en atmósfera inerte presentan picos más intensos y definidos, indicativo de que poseen estructuras mas ordenadas. Además si a partir de los porcentajes de área de las componentes que constituyen el gel C-S-H calculamos la longitud media de cadena (MLC) vemos como efectivamente se corrobora esta afirmación, el gel C13 posee una longitud media de cadena (MLC) de 4.68 mientras que en el gel C12 la MLC es menor (3.02). La longitud media de cadena calculada en estos geles es del orden de 4 veces menor que las calculadas en los geles sintetizados en atmósfera de laboratorio, mostrando grandes semejanzas con la MLC de geles típicos C-S-H procedentes de la hidratación normal del cemento [8].

Con respecto al gel de sílice que precipita junto con el gel C-S-H, la proporción que tienen sus componentes (unidades Q^3 y Q^4) es mucho menor que en los geles sintetizados en atmósfera de laboratorio. Además al evitar la carbonatación se consiguen que las relaciones Ca/Si experimentales del gel C-S-H sean más similares a los valores inicialmente programados.

V.3.2.2. Caracterización de geles N-A-S-H

Al igual que para el caso de los geles C-S-H, también se sintetizaron en atmósfera inerte dos tipos de geles N-A-S-H, **N17** y **N18**, con relaciones Si/Al iniciales de 1 y 2 respectivamente. Cada uno de estos geles se sintetizó por triplicado. El pH de síntesis de estos geles fue en ambos casos igual o superior a 12.5. Las características de estos geles se muestran en la Tabla V.8. Los geles una vez sintetizados fueron caracterizados por XRD, FTIR, TEM/EDX y NMR. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

V.3.2.2.1 Estudio por difracción de rayos (XRD)

En la Fig. V.76 se presentan los difractogramas de los geles **N17** y **N18**. De nuevo se observa que ambos difractogramas presentan un amplio halo entre $2\theta=20^\circ-35^\circ$, (indicativo de una fase amorfa) similar al que se observa en la activación alcalina de

cenizas volantes [9-11] y en los geles N-A-S-H previamente sintetizados en atmósfera de laboratorio. No se detecta la presencia de fases cristalinas de naturaleza zeolítica, ni de carbonatos. Tampoco se observan diferencias significativas entre los geles N17 y N18.

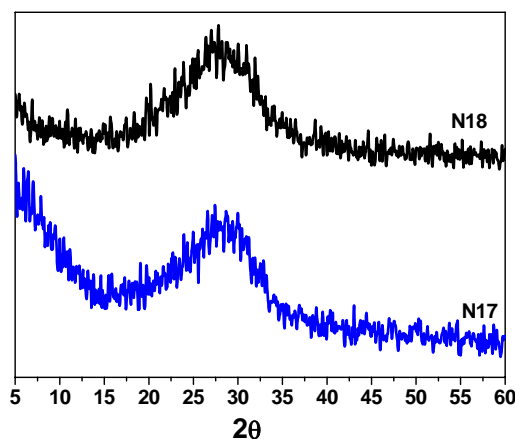


Fig. V.76 Difractogramas de los geles N17 y N18

V.3.2.2.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La Fig. V.77 muestra los espectros FTIR de los geles **N17** y **N18**. De nuevo, y al igual que en los geles N-A-S-H sintetizados en atmósfera de laboratorio, presentan una nanoestructura similar a la que se observa en la activación alcalina de las cenizas volantes [17-19]. Los geles presentan las mismas bandas de vibración que los sintetizados previamente en atmósfera de laboratorio (Ver Fig. V.7 (b) y V.26 (b)), si bien las bandas correspondientes a los carbonatos (que normalmente aparecen en torno a los 1440 cm^{-1}), en este caso tienen escasa intensidad. Es por ello que la banda que aparece en los espectros de FTIR en estos geles hacia 860 cm^{-1} , corresponderían con bastante probabilidad a las vibraciones de tensión de los enlaces T-O, correspondientes al aluminio tetraédrico [17], aunque quizás esta señal también podría corresponder con vibraciones de tensión simétrica de los enlaces T-O (donde T es silicio o aluminio). Finalmente, de nuevo se observa que la banda principal de estos geles ($\nu_{\text{as}}\text{ Si-O}$) aparece desplazada hacia frecuencias mayores en los geles de mayor relación Si/Al. La composición química del gel condiciona la frecuencia a la que aparecen las bandas de vibración Si-O, aumentando la frecuencia de vibración de las vibraciones conforme

aumenta el contenido en silicio del gel (por ejemplo compuestos como el gel de sílice presentan la banda de vibración Si-O en torno a 1100 cm^{-1}).

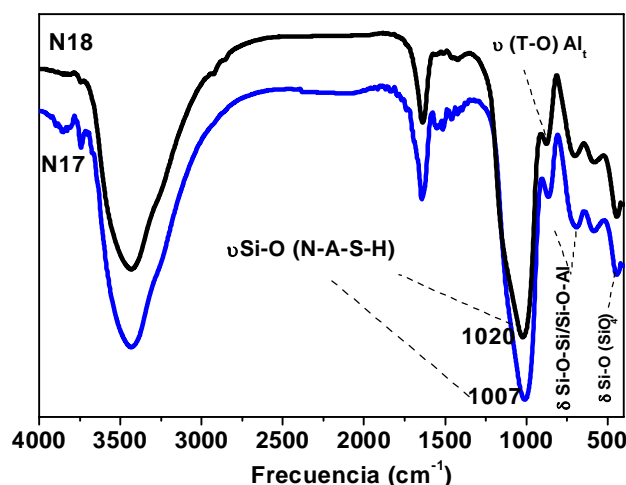


Fig. V.77 Espectros FTIR de los geles N17 y N18

V.3.2.2.3 Estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDX)

La morfológica y la composición química de estos geles, fueron analizadas por TEM/EDX. Las Fig. V.78 (a) y (b) muestran respectivamente dos micrografías de los geles N17 y N18.

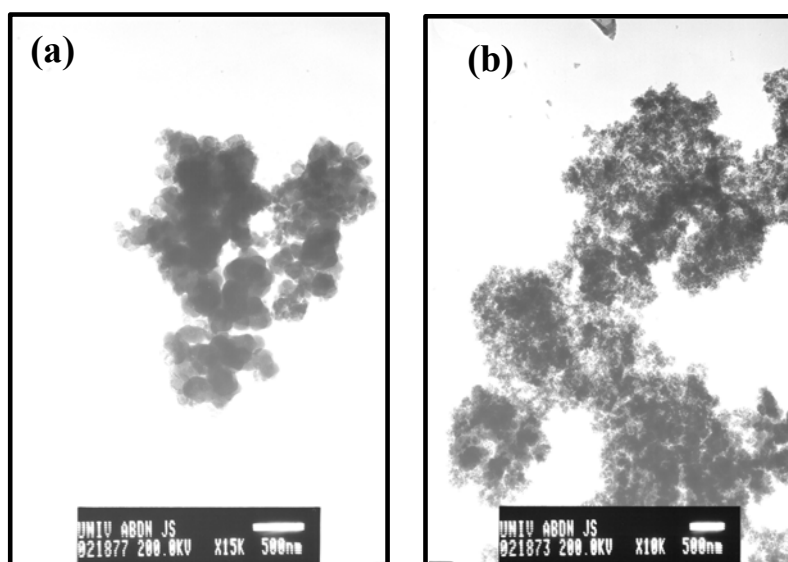


Fig. V.78 Micrografías (TEM/EDX) de los geles (a) N17; (b) N18

Con respecto a la morfología, no se observan diferencias significativas entre los geles N17 y N18. Ambos geles presentan una morfología globular similar a la de los geles N-A-S-H previamente sintetizados.

Con respecto a la composición química en la Fig. V.79 se muestra un diagrama ternario Na-Al-Si (% en atómico) correspondiente a los geles *N17* y *N18*, analizados por EDX.

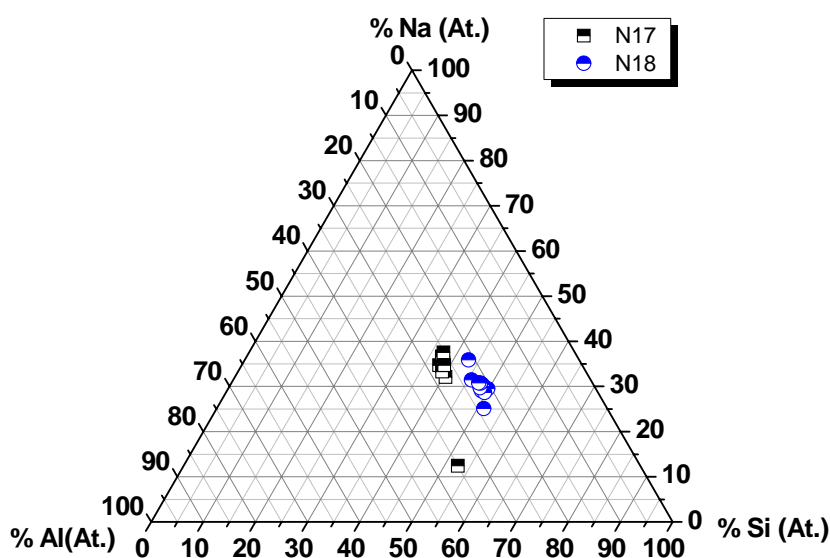


Fig. V.79 Representación de los % en atómico de los diferentes elementos que constituyen los geles *N17* y *N18* (medidas por EDX)

Una observación detallada de las relaciones Si/Al experimentales medidas (por EDX) indica que estas son algo diferentes a las programadas. Para el caso del gel *N17* la relación Si/Al medida experimentalmente es de 1.45 ± 0.03 y para el gel *N18* es de 2.19 ± 0.11 , en ambos casos superiores a las relaciones inicialmente programadas de 1 y 2 respectivamente.

V.3.2.2.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)

Finalmente, la caracterización de estos geles (N17 y N18) fue completada a través de NMR. Los núcleos analizados fueron el ^{29}Si y ^{27}Al y el ^{23}Na . La Fig. V.80 (a) muestra

los espectros de ^{29}Si correspondientes a los geles N17 y N18. Así mismo la Fig. V.80 (b) muestra los espectros de ^{27}Al de estos mismos geles.

Si se centra la atención en la Fig. V.80 (a) se observa, que al igual que en el caso de los geles N-A-S-H sintetizados en atmósfera de laboratorio, se obtiene una señal ancha y asimétrica en torno a los -85 a -88 ppm. De nuevo se observa que un aumento de la relación Si/Al produce un desplazamiento de la señal hacia valores de desplazamiento químico mas negativo [3].

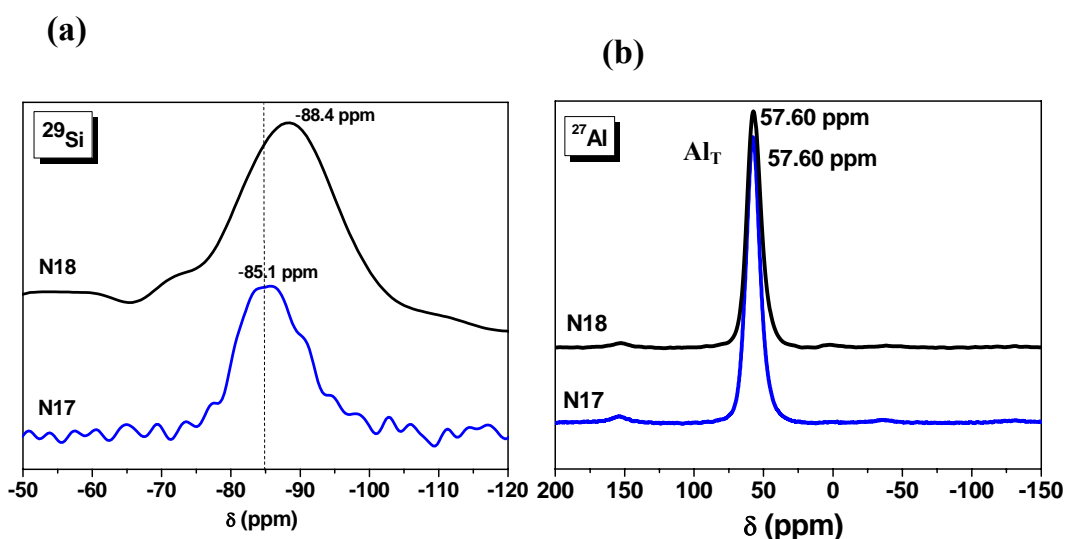


Fig. V.80 Espectros de (a) ^{29}Si MAS-NMR de los geles N17 y N18; (b) ^{27}Al MAS-NMR de los geles N17 y N18

Con respecto al espectro correspondiente al ^{27}Al , en ambos casos se observa una única señal hacia $+57$ ppm, señal que al igual que en los geles N-A-S-H sintetizados en atmósfera de laboratorio, se asocia al aluminio tetraédrico (tetraedros de aluminio rodeados por cuatro tetraedros de silicio, característico de los aluminios en precursores zeolíticos ($\text{Alq}^4(4\text{Si})$) [3,34]. La presencia de este tipo de aluminio en estos geles en este entorno tetraédrico induce de nuevo a pensar en la presencia de unidades .

Si procedemos al igual que en los geles anteriores y se realiza una deconvolución de la señal de ^{29}Si , se observa la presencia de diferentes tipos de unidades (ver Fig. V.81). En la Tabla V.24 se presentan los desplazamientos químicos (δ (ppm)) de las diferentes componentes junto con sus respectivos porcentajes de área (%).

Si centramos la atención en el espectro correspondiente al gel N18, y basándonos de nuevo en los trabajos de Engelhardt y S. K. Lee [3,44] quienes consideran que los compuestos de vidrios de silicoaluminato están constituidos por unidades se podría realizar la siguiente interpretación;: la componente de -72.6 ppm se asignaría a unidades Q^0 (monómeros) probablemente correspondientes a un gel rico en silicio o restos del silicato sódico de partida; y el resto de las señales que aparecen respectivamente a -83.0, -88.1, -92.1 y -97.8 ppm, teniendo en cuenta el elevado porcentaje de Al detectado en esos geles, así como el mayor grado de polimerización observado por FTIR se pueden asociar a la presencia de unidades $Q^4(mAl)$ (ver Tabla V.24). Lo mismo ocurre para el caso del espectro deconvolutado del gel N17. La componente de -72.8 ppm podría asignarse a unidades Q^0 y el resto podría asignarse a unidades (Ver Tabla V.24) (las componentes de -82, -86, -90 y -95 ppm se asignarían respectivamente a unidades $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$ y $Q^4(1Al)$.)

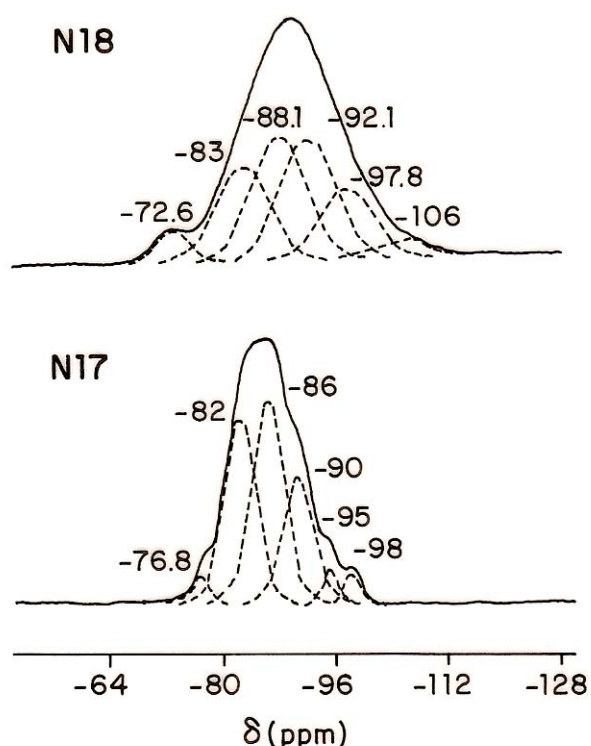


Fig. V.81 Espectros deconvolutados de ^{29}Si de los geles N17 y N18

Tabla V.24 Desplazamientos químicos (δ (ppm)) y áreas (A(%)) de las componentes deconvolutadas de los geles N17 y N18

Unidades	N17		N18	
	δ (ppm)	% A	δ (ppm)	% A
Q^0	-76.8	2.36	-72.6	4.90
$Q^4(4Al)$	-82.0	33.0	-83.0	21.19
$Q^4(3Al)$	-86.0	36.3	-88.1	27.01
$Q^4(2Al)$	-90.0	22.5	-92.1	27.01
$Q^4(1Al)$	-95.0	3.13	-97.8	15.36
$Q^4(0Al)$	-98.0	2.66	-106.0	4.53

La componente mas representativa en el caso del gel N17 corresponde a las unidades $Q^4(3Al)$ seguida de las unidades $Q^4(4Al)$, mientras que para el gel N18 las composnsntes mas importantes corresponderian a las unidades $Q^4(3Al)$ y $Q^4(2Al)$. Si consideramos los porcentajes de área de las diferentes componentes deconvolutadas y aplicamos la ecuación de Engelhardt para calcular las relaciones Si/Al , se obtienen los valores de 1.35 y 1.62 para los geles N17 y N18 respectivamente. Para el gel N17 el valor calculado se aproxima bastante al experimental de 1.45 ± 0.03 , sin embargo para el gel N18 se aleja algo mas ($(Si/Al)_{EDX} = 2.19 \pm 0.11$).

Finalmente se analizó en estos geles el núcleo ^{23}Na . Los resultados obtenidos se muestran respectivamente en las Fig. V.82. Los espectros de ^{23}Na de ambos geles presentan una única señal, que aparece hacia -9 ppm. De acuerdo con la bibliografía esta señal correspondería a los cationes sodio asociados con el aluminio compensando la carga que queda tras la sustitución de un silicio por un aluminio. Además por la posición a la que aparece la señal probablemente se trate de sodio parcialmente hidratado [3,54].

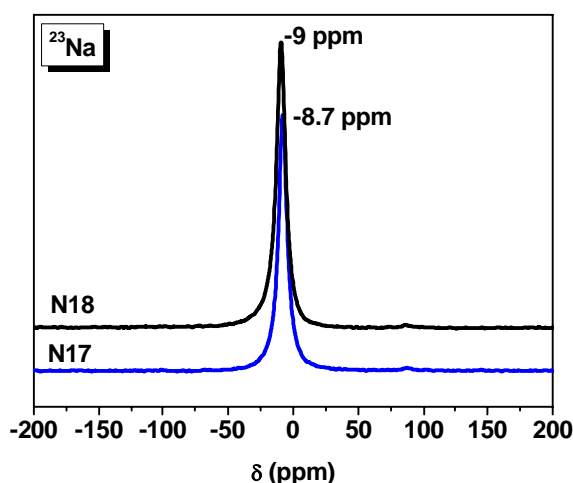


Fig. V.82 Espectros de ^{23}Na - MAS-NMR de los geles N17 y N18

V.3.2.3 Recapitulaciones en torno a la síntesis de geles cementantes en atmósfera inerte

Las modificaciones introducidas en el método de síntesis de los geles (atmósfera inerte, cambio del tipo de silicato y una reducción en la concentración de los reactivos de partida) permiten obtener geles mas semejantes a los obtenidos tanto en la hidratación normal del cemento Portland, (gel C-S-H) como en la activación alcalina de una ceniza volante (gel N-A-S-H).

Con respecto a los geles C-S-H, la síntesis en atmósfera inerte, favorece la formación de geles más ricos en calcio con relaciones Ca/Si próximas a las iniciales y con estructura y longitudes media de cadena muy similares a las descritas en la bibliografía para los geles C-S-H [8,26].

Los geles N-A-S-H también experimentan ciertos cambios con respecto a su síntesis en atmosfera de laboratorio. Mas concretamente, es la sustitución del tipo de silicato (mediante el empleo de un reactivo con unidades iniciales de silicio menos condensadas) junto con una reducción en la concentración de los reactivos de partida, lo que permite obtener geles con relaciones Si/Al próximas a las iniciales de 1 y 2 (los geles N17 y N18 presentan relaciones Si/Al experimentales de 1.48 y 2.19

respectivamente) y muy similares a las obtenidas para los diferentes tipos de geles N-A-S-H, tipo 1 y tipo 2, descritos en la bibliografía [55] .

La reducción en la concentración de los reactivos de partida tiene un importante efecto en la composición final de este tipo de geles. Si se observa la Fig. V.83 donde se representan las especies solubles presentes en disolución de silicatos en función del pH y de la concentración [7] se observa que para valores de pH menores de 9 y baja concentración de SiO_2 las especies solubles en equilibrio son monoméricas, mientras que para valores elevados de pH predominan son las especies poliméricas. Un aumento de la concentración provoca una polimerización dando lugar a especies multinucleares. En la región de la derecha de la Fig. V.83, se observa que los cambios en el pH o en la concentración implican un reajuste de las especies en disolución. El área superior izquierda de la figura representa unas condiciones donde las soluciones son inestables respecto a la precipitación de sílice amorfa o formación de geles de sílice.

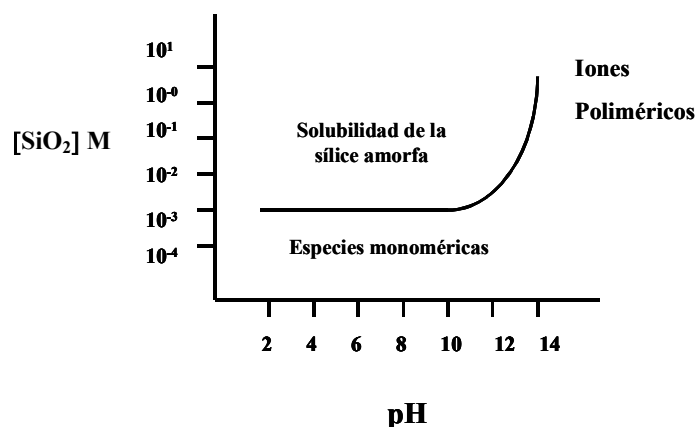


Fig. V.83 Especies solubles presentes en soluciones de silicatos en función del pH y de la concentración [7]

Un aumento de la concentración provocaría una polimerización que llega a ser importante para concentraciones superiores a 0.1 M respecto al silicio, siendo estas soluciones una complicada mezcla de especies en un equilibrio dinámico (región inestable) [7]. Por lo tanto por encima de estos valores de concentración estaríamos dentro de la región inestable lo que tendrían como consecuencia la precipitación de

geles de sílice amorfa junto con los geles C-S-H y N-A-S-H, geles que tienen una mayor representación en los geles sintetizados en atmosfera de laboratorio.

Si a modo de ejemplo comparamos los espectros de ^{29}Si -NMR de dos geles C-S-H y dos geles N-A-S-H sintetizados con similares características de partida (pH y relaciones Ca/Si o Si/Al similares), pero con diferente concentración de reactivos, tipo de silicato y atmósfera, donde se observan claramente los cambios indicados anteriormente (Ver Fig. V. 84).

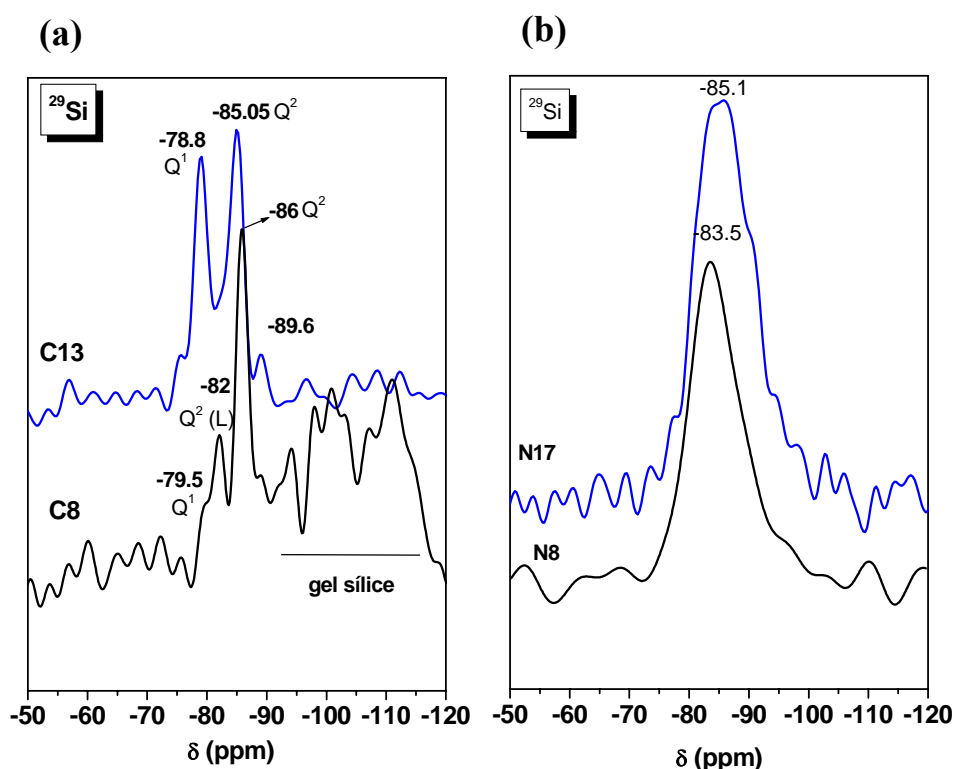


Fig. V.84 Espectros de ^{29}Si de los geles (a) C8 (Atm. Laboratorio) y C13 (Atm. Inerte) ; (b) N8(Atm. Laboratorio) y N17 (Atm. Inerte)

En la Fig. V.84 (a) el espectro de ^{29}Si -NMR de los geles C-S-H (con relaciones Ca/Si iniciales de 1 y pH superiores a 12) varía significativamente en función del método de síntesis. En el gel C8 además de las unidades Q^1 y Q^2 se distinguen también unidades $\text{Q}^2(\text{L})$ así como unidades mas polimerizadas situadas a desplazamientos químicos superiores (intervalo de -90 ppm a -110 ppm) que se asocian a restos de un gel de sílice que precipita junto con el gel C-S-H. Para el gel C13, estas unidades desaparecen y la intensidad de la señal correspondiente a las unidades Q^1 aumenta

significativamente, rasgo indicativo de que las longitudes de cadena de los silicatos se está reduciendo y de que el ratio Ca/Si del gel es mayor.

En los espectros de ^{29}Si NMR de los geles N-A-S-H (con relaciones Si/Al de 1 y pH superior a 13, Ver Fig. V.84 (b)), las diferencias observadas entre ambos geles, N8 y N17, son menores que en los geles C-S-H. En este caso el hecho más destacable es que la señal en los geles sintetizados en atmósfera inerte se hace mas asimétrica y se desplaza a valores de desplazamiento químico mas negativos, lo cual se asocia a un enriquecimiento en silicio [3]. Estos datos concuerdan con los resultados analizados por otras técnicas (XRD, FTIR y TEM/EDX)

Por lo tanto queda bien establecido las diferencias entre el empleo de los dos métodos explicados en los apartados V.2.2 y V 2.3.

V.3.3 ESTUDIOS DE COMPATIBILIDAD

V.3.3.1 Efecto de la adición de álcalis a los geles C-S-H

El efecto que ejercen los óxidos alcalinos (Na_2O) en la composición y la microestructura de los silicatos cálcicos hidratados, ha sido estudiado con anterioridad y fundamentalmente, en geles sintetizados a elevadas temperaturas o tras prolongados tiempos de reacción [56-60]. Nelson, por ejemplo, encontró que la pectolita, un silicato sódico cálcico, es una fase estable que puede coexistir con otros silicatos cálcicos típicos de la hidratación del cemento, como la tobermorita y la xonolita [56]. Bleckman también hablaba de la coexistencia de estas fases como resultado de reacciones hidrotermales que ocurren en suspensión acuosa en presencia de los óxidos mencionados [57]. Sung –Yoon Hong y colaboradores hicieron reaccionar geles C-S-H de diferentes relaciones Ca/Si con NaOH y KOH en diferentes concentraciones y analizaron la adsorción y desorción de estos cationes en el gel, llegando a la conclusión de que las uniones de los álcalis con el gel son débiles [58,59]. Por otra parte, Nocún-Wczelick demostró que la presencia de sodio acelera la formación de un silicato cálcico hidratado pobremente cristalizado, y que la transformación de este producto intermedio en una fase mas cristalina de mayor orden estructural, puede ser interrumpida por la

presencia de álcalis. Según este autor, parece que la presencia de iones sodio en la fase líquida es responsable de que el grado de condensación de los aniones silicato se reduzca, disminuyendo así el contenido de fracciones altamente polimerizadas [60].

No obstante el efecto que tiene la presencia que tiene de álcalis durante las primeras edades de reacción en el gel C-S-H no ha sido todavía explorado pesar de la importancia que puede tener, para una correcta interpretación de los mecanismos de reacción, el conocimiento de la forma en que los álcalis interaccionan con el gel C-S-H cuando este está recién precipitado. Es por ello que se consideró necesario profundizar en el estudio del comportamiento de algunos geles C-S-H jóvenes en medios fuertemente alcalinos durante las primeras etapas de reacción (72 primeras horas después de la adición de álcalis).

Para estudiar el efecto de los álcalis durante las primeras etapas de reacción, diferentes volúmenes de una solución de NaOH 8M fueron añadidos sobre una serie de geles C-S-H previamente sintetizados (C12 y C13, que fueron sintetizados por triplicado para el estudio de las diferentes variables) (Ver Tabla V.7) de manera que las relaciones Na/Si iniciales de partida fueran de 2, 4 y 10. Las características de estos geles se presentan en la Tabla V.7 (Geles del C14 al C19). La mezcla de los geles con la disolución alcalina fue siempre realizada en el interior de la “AtmosBag®”. Una vez añadido el sodio, las mezclas (gel C-S-H + disolución alcalina) eran agitadas durante 72 horas. Tras este tiempo la mezcla se filtraba en un embudo Büchner (bajo atmósfera de N₂), se lavaba con agua desionizada descarbonatada y posteriormente se secaba a vacío en un desecador a temperatura ambiente. Finalmente las muestras se analizaron por XRD, FTIR, SEM/EDX, TEM/EDX y NMR. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

V.3.3.1.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)

El efecto que tiene la adición de álcalis sobre los geles C-S-H jóvenes fue analizado por XRD. Las Figuras V.85 (a) y (b) muestran respectivamente los difractogramas correspondientes a los geles con relaciones iniciales Ca/Si de 1.9 y 1.2, tanto de las muestras control (sin álcalis, C12 y C13), como de los geles tras la adición de álcalis

(geles C14, C15, C16, C17, C18 y C19). Las características de estos geles así como su diferente contenido alcalino se presentan en la Tabla V.7.

Los difractogramas correspondientes a los geles control, geles **C12** y **C13**, como hemos visto anteriormente presentan los picos correspondientes al gel C-S-H (JCPDS 06-0005)⁷. Sin embargo los difractogramas correspondientes a los geles mezclados con álcalis muestran algunas diferencias. Con respecto a los geles control, si centramos la atención en la Fig. V.85 (a), y mas concretamente en el difractograma correspondiente al **gel C12** además de observarse los picos correspondientes al gel C-S-H se detectan unos picos a un $2\theta = 18$ y 34° que corresponden con la portlandita (JCPDS 04-733). La presencia de portlandita en este sistema es previsible ya que la relación Ca/Si inicial de partida es de 1.9.

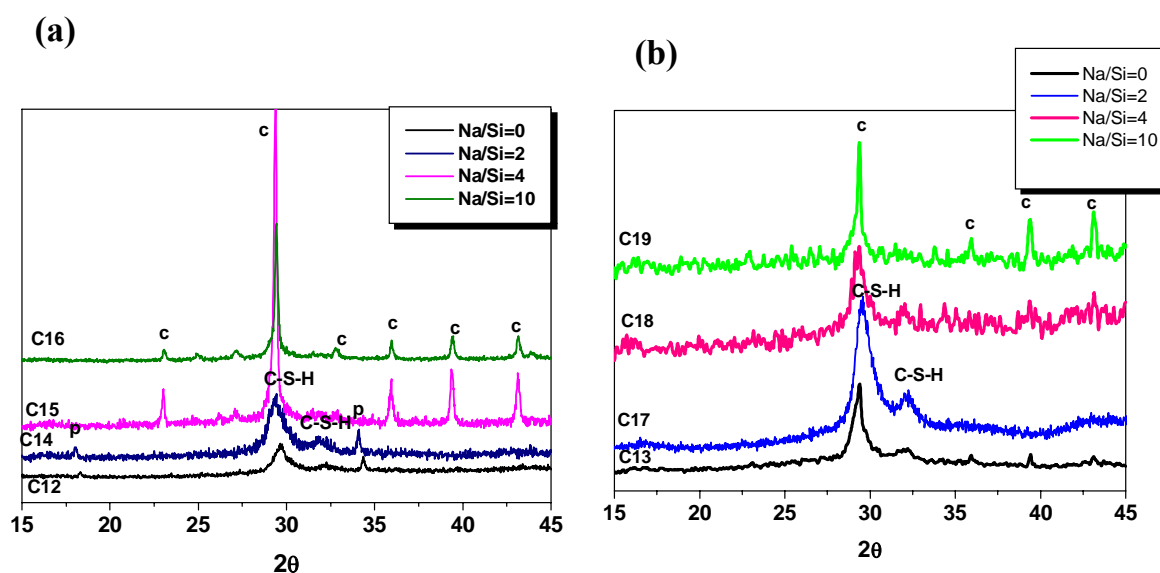


Fig. V.85 Difractogramas de los geles tras la adición de álcalis (a) geles Ca/Si inicial= 1.9 **C12** (control), **C14**, **C15** y **C16** ;(b) geles Ca/Si inicial= 1.2 **C13** (control) **C17**, **C18** y **C19**; (Leyenda: c: calcita; p: portlandita; C-S-H; gel C-S-H)

El difractograma correspondiente al gel C14 no experimenta cambios significativos con respecto al difractograma de la muestra control. Para el caso del difractograma correspondiente al gel **C15** y **C16**, (en el cual la relación Na/Si ha aumentado a 4 y 10) se observa la presencia de una serie de picos muy intensos y definidos a un $2\theta = 23$,

⁷ Numero correspondiente al la ficha de la base de datos JCPDS

29,4°, 35,9°, 39,4° y 43,15°, picos correspondientes a la calcita (JCPDS 05-583). La muestra ha sufrido un proceso de carbonatación.

Los geles con relaciones Ca/Si de 1.2 experimentan un comportamiento similar al caso anterior; el gel **C17** no sufre grandes modificaciones respecto a la muestra control sin álcalis (**C13**), sin embargo en la muestra **C18** comienzan a distinguirse los picos asociados a los carbonatos, y la **C19** experimenta una intensa carbonatación.

Los resultados obtenidos por XRD ponen de manifiesto que el gel C-S-H original sufre una alteración significativa como consecuencia de la adición de álcalis. La presencia de cantidades sustanciales de calcita en los geles confirma la carbonatación que estos experimentan y por lo tanto su degradación. Hecho que está de acuerdo con los trabajos de Ramírez y Palomo [61,62], en los cuales se establece que el gel C-S-H se degrada en medios de elevada alcalinidad.

V.3.3.1.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El efecto que tiene la adición de álcalis en la estructura del gel C-S-H durante las primeras etapas de reacción también fue analizado por FTIR. En la Fig. V.86 se muestra los espectros de FTIR de los geles, con relaciones iniciales Ca/Si = 1,9, tras la adición de álcalis (Ver Tabla V.7). Así mismo en la Tabla V.25 se presentan la asignación de las diferentes bandas de vibración.

Como hemos visto anteriormente en la caracterización de los geles C-S-H sintetizados en atmósfera inerte las bandas de vibración del gel coinciden con las bandas de vibración de un típico gel C-S-H descritas en la bibliografía [14]. En la muestra control, como consecuencia de la elevada relación Ca/Si inicial programada, junto con el gel precipita una cierta cantidad de portlandita (Ver Fig. V.86, Tabla V.25). El espectro correspondiente al gel C14 no experimenta grandes cambios con respecto a la muestra control, sin embargo los geles C14 y C16 muestran diferencias significativas durante las primeras etapas de reacción (el análisis se realiza 72 horas después de la adición de álcalis). En los geles de relación $\text{Na/Si} \geq 4$ el pico correspondiente a la portlandita desaparece. La ausencia de la banda en 3635 cm^{-1} podría justificarse por varias posibles

razones no excluyentes entre si; la carbonatación de la muestra (experimentada probablemente durante el proceso de manipulación de los geles para su posterior caracterización); se podría plantear otra teoría que se dearrollará mas adelante por la cual el elevado valor de pH podría favorecer una reorganización estructural en el gel hacia mayores grados de polimerización, promoviendo la aparición de nuevas cavidades superficiales para la adsorción de calcio.

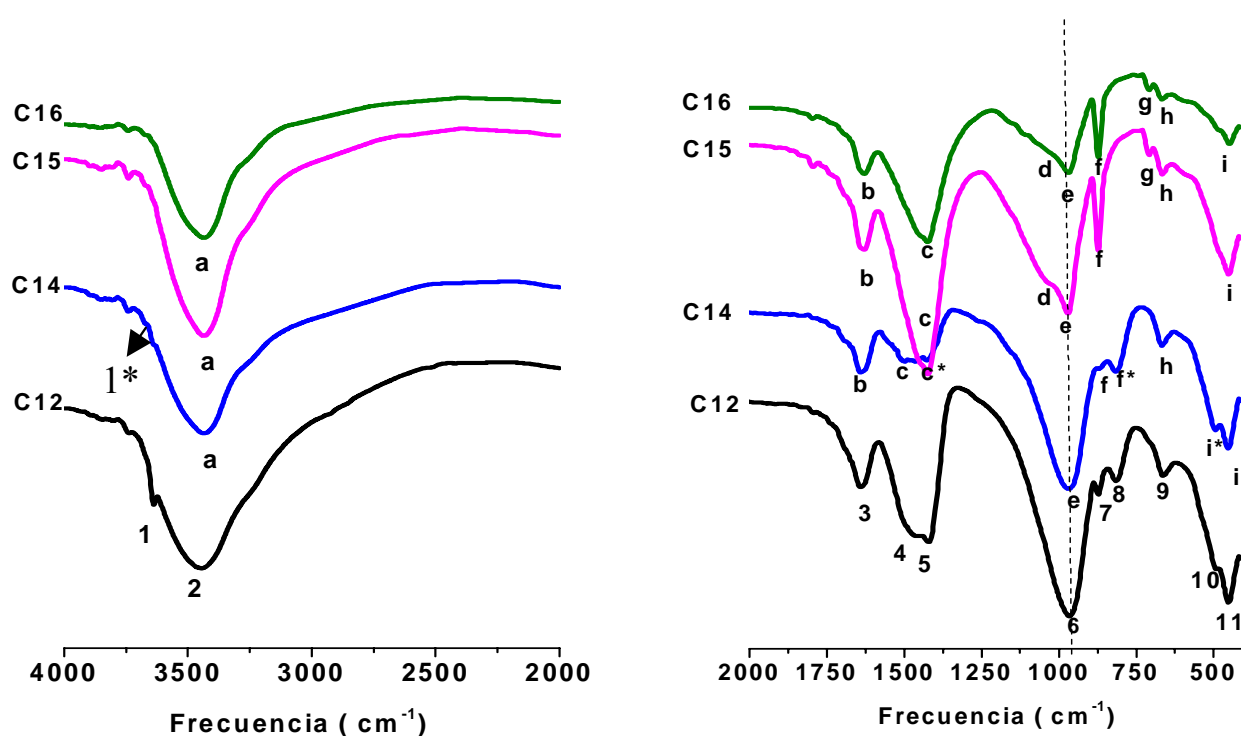


Fig. V.86 Efecto de la adición de NaOH 8M a los geles C-S-H. Espectros FTIR de los geles C12, C14, C15 y C16 (a) rango de 4000-2000 cm^{-1} ; (b) Rango de 2000-400 cm^{-1} .

A pesar de las precauciones tomadas durante el proceso de síntesis y manipulación posterior de los geles estos experimentan carbonatación. En la Fig V.84 (b) también se observa que la intensidad de las bandas correspondientes a los carbonatos (que aparecen hacia 1450 cm^{-1}) se hace mayor con la concentración alcalina del medio. Los geles C15 y C14 con relaciones iniciales de partida Na/Si =4 y 10 respectivamente, son los que presentan mayor carbonatación.

Tabla V.25 Asignación de las bandas de los geles C12, C14, C15 y C16

Banda	Gel C12 (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN	Banda	Gel C14 (cm ⁻¹)	Gel C15 (cm ⁻¹)	Gel C16 (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
1	3635	ν_{as} O-H (Ca(OH) ₂)	1*	3640	-	-	ν_{as} O-H (Ca(OH) ₂)
2	3439	ν_{as} O-H (H ₂ O)	a	3432	3436	3438	ν_{as} O-H (H ₂ O)
3	1631	δ O-H-O (H ₂ O)	b	1635	1630	1626	δ O-H-O (H ₂ O)
4	1470	ν_{as} C-O (CO ₃ ²⁻)	c	1489	1424	1424	ν_{as} C-O (CO ₃ ²⁻)
5	1417	ν_{as} C-O (CO ₃ ²⁻)	c*	1463	--	--	ν_{as} C-O (CO ₃ ²⁻)
6	966	ν_{as} Si-O (C-S-H) Q ²	d	-	1033	1109	ν_{as} Si-O gel sílice
7	865	δ O-C-O (CO ₃ ²⁻)	e	966	970	968	ν_{as} Si-O (C-S-H) Q ²
8	815	ν_s Si-O (C-S-H) Q ¹	f	867	872	871	δ O-C-O (CO ₃ ²⁻)
-	-	-	f*	813	-	-	ν_s Si-O (C-S-H) Q ¹
9	667	δ Si-O-Si	g	-	709	710	δ O-C-O (CO ₃ ²⁻)
10	491	δ O-Si-O	h	664	665	666	δ Si-O-Si
11	453	δ O-Si-O (SiO ₄ Td)	i*	491	-	--	δ O-Si-O
-	-	-	i	452	453	449	δ O-Si-O (SiO ₄ Td)

En pastas de cemento Pórtland la carbonatación está reconocidamente controlada por el contenido alcalino de la solución de los poros y por el consecuente aumento de pH. Al aumentar el pH, la especie favorecida es el CO₃²⁻, que reacciona con el calcio favoreciendo la precipitación de carbonatos cálcicos (aspecto previamente explicado en el capítulo IV). A lo largo del tiempo se ha ido demostrando que la adición de NaOH acelera el proceso de carbonatación en los hormigones [25, 63-64]. Consecuentemente, un hecho que hay que considerar como probable es que la carbonatación de la muestra puede generar un residuo en forma de silicato amorfo, con un grado de polimerización mayor que el del gel C-S-H [63-66].

En lo que respecta a la banda principal de estos espectros, correspondiente a las vibraciones de tensión Si-O, parece claro que la adición de sodio en diferentes concentraciones no modifica la posición de dicha banda; sin embargo, cuando las

relaciones $\text{Na/Si} \geq 4$ se observa que la forma y la intensidad de esta banda cambia considerablemente, pasando de ser muy aguda e intensa a tener un perfil ancho y menos intenso y con hombros a 1033 cm^{-1} (para el gel C15) y 1109 cm^{-1} (para el gel C16), hombros que no aparecen en el espectro del gel control (Ver Tabla V.26). Estas modificaciones se asocian con la posible formación de un gel de sílice que incorpora algo de sodio en su composición, como se discutirá mas adelante.

La Fig. V.87 muestra, de manera análoga, los espectros de FTIR tras la adición de álcalis a los geles con relaciones iniciales Ca/Si de 1.2. En este caso se observa que el efecto tras la adición de álcalis, es muy similar al de la primera serie de geles (ver Fig. V.86); la banda principal de los espectros correspondiente a vibraciones de tensión Si-O del gel C-S-H no modifica su posición (la frecuencia de vibración a la que aparece dicha banda es prácticamente la misma independientemente de la cantidad de NaOH adicionado), si bien su forma e intensidad de nuevo se modifica considerablemente. El efecto del NaOH hace que esta banda pase de tener un perfil intenso y agudo a ancho y menos definido (sobre todo cuando la relación Na/Si es igual o superior a 4). Se observa también un ligero aumento de intensidad de las bandas correspondientes a los carbonatos.

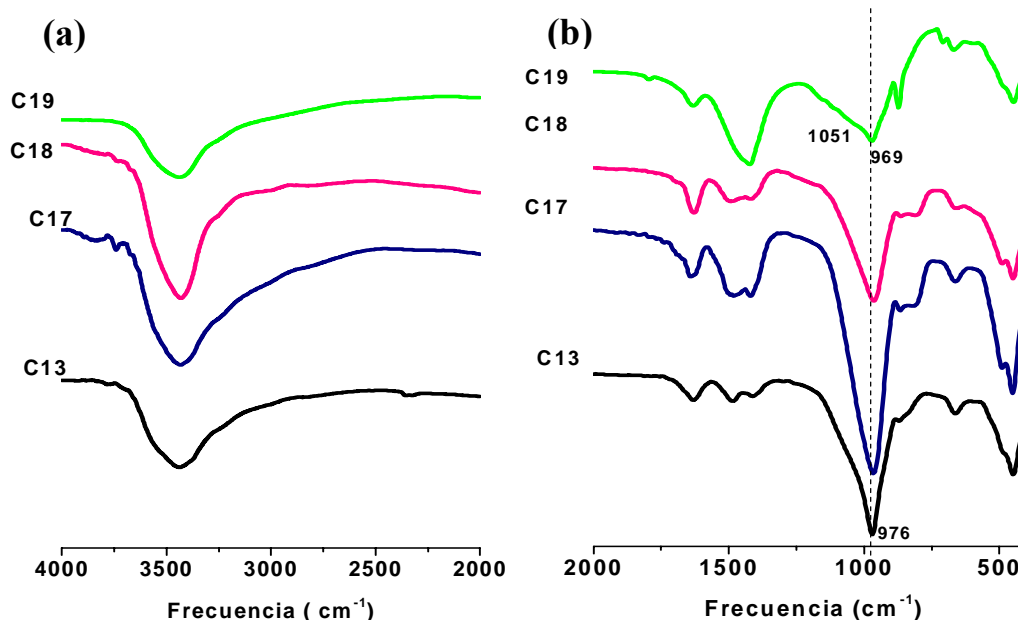


Fig. V.87 Efecto de la adición de NaOH 8 M sobre geles C-S-H. Espectros FTIR de los geles C13 (control), C17, C18 y C19 (a) En el rango de $4000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$; (b) En el rango de $2000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

V.3.3.1.2.1 Ataque químico selectivo de los geles. Ataque de Takashima

Con el objeto de ampliar y profundizar el estudio de las fases que precipitan en el proceso de síntesis del gel C-S-H, así como para entender mejor el efecto que tiene la adición de álcalis en su estructura, se procedió a realizar un ataque químico selectivo de los geles con metanol y ácido salicílico (ataque de Takashima [42-43] diseñado en principio para separar las fases aluminoferríticas del clinker del Cemento Pórtland de las fases silícicas). Durante la primera parte de este capítulo (síntesis de geles en atmósfera de laboratorio) ya se probó la efectividad de este ataque por el cual se producía la solubilización del gel C-S-H.

Para ello se seleccionaron una serie de geles a los que se les aplicó el procedimiento de Takashima. Los geles seleccionados fueron aquellos que mostraron cambios más representativos tras la adición de los álcalis, los de relaciones iniciales Ca/Si = 1.9: **C14**, **C15** y **C16**. También se realizó el ataque sobre la muestra control (sin álcalis adicionales), el gel **C12**. En la Tabla V.27 se muestran los porcentajes de los residuos insolubles que quedaban tras el ataque. En las Fig. V.88 (a) se presentan los espectros de FTIR de estos residuos insolubles y en la Fig. V.88 (b) los espectros FTIR originados al sustraer (mediante la ayuda de un programa informático⁸ para el tratamiento de datos FTIR) el espectro del residuo insoluble de la muestra original.

Tabla V.27 *Porcentaje de residuo insoluble (RI %) después del ataque de Takashima*

GEL	RI (%)
C12	2.07
C14	2.68
C15	73.73
C16	68.82

⁸ Las restas de espectros han sido realizadas con el programa WINFIRST

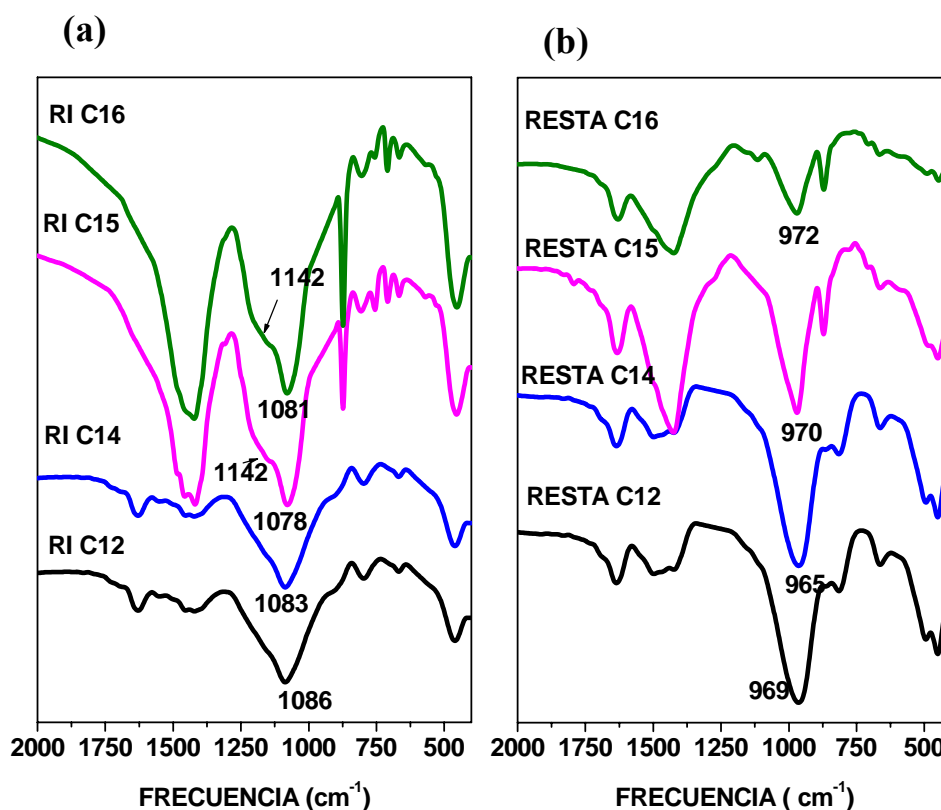


Fig. V.88 (a) Espectros de FTIR de los residuos insolubles (RI) tras el ataque de Takashima; **(b)** resta de espectros de los geles C12, C14, C15 y C16 (Rango de 2000-450 cm^{-1}).

Si centramos la atención en los espectros correspondientes al residuo insoluble de los geles tras el ataque (Fig. V.88 (a)) se puede observar, además de las bandas características de los carbonatos (hacia 1450 cm^{-1}), una banda muy ancha desplazada a valores de frecuencia mayores con respecto a la banda típica de los geles C-S-H. Esta banda aparece hacia $1086 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, para el caso de los residuos correspondientes a los geles C12 y C14. Los espectros de los residuos de los geles C15 y C16 presentan esta misma banda aunque ligeramente desplazada hacia valores de frecuencia inferiores (1078 y 1081 cm^{-1} , respectivamente), junto con un hombro hacia 1142 cm^{-1} , bandas que de nuevo se piensa que corresponden a vibraciones de tensión asimétrica Si-O de un gel de sílice. El ligero desplazamiento de la banda principal de este gel de sílice hacia valores de frecuencia menores, podría significar que el gel podría incorporar sodio en su composición.

Con respecto a los espectros obtenidos de la resta de los espectros de la muestra original y del residuo procedente tras el ataque (espectros que corresponderían con la parte de muestra que se solubiliza, Fig. V.88 (b)), se observa en todos los casos la presencia de bandas típicas de un gel C-S-H: una banda principal hacia 970 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de tensión asimétrica Si-O de las unidades Q^2 , una hacia 810 cm^{-1} , típica de las vibraciones simétricas Si-O de las unidades Q^1 , así como un grupo de bandas en el intervalo entre $650\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ típicas de vibraciones de deformación δ Si-O-Si [14].

El efecto de los álcalis en la composición y la morfología de silicatos cálcicos hidratados es un tema a tener muy en consideración en el futuro. A través del estudio por FTIR se observan grandes modificaciones en la estructura de los geles C-S-H cuando se mezclan con una disolución cáustica. La banda principal correspondiente al gel C-S-H de referencia (**C12**), no modifica el valor de su frecuencia con la adición de sodio, pero en cambio si modifica considerablemente su forma, lo que hace sospechar de la precipitación o aparición de nuevas fases. La banda de 670 cm^{-1} , proporciona información a cerca del orden estructural del gel C-S-H [14], el aparente descenso en la intensidad de esta banda podría ser indicativo de una degradación o alteración por la exposición del gel a elevadas concentraciones de álcalis, pero también podría ser debido al efecto de dilución de la muestra por la precipitación de carbonato cálcico. De hecho, la carbonatación experimentada por los geles es un hecho observable por FTIR, y esta es mas intensa conforme aumenta el contenido alcalino. Sin embargo, esta carbonatación probablemente se produzca durante el propio análisis de los geles, ya que en el análisis de estos geles por SEM/EDX y TEM/EDX (cuyos resultados se mostraran mas adelante) no se observó la presencia de CaCO_3 . En relación a la desaparición de la banda de la portlandita, como consecuencia de la adición de álcalis, se podría pensar que parte de esta se ha podido carbonatar pero no podremos descartar la posibilidad de un mecanismo alternativo; la redistribución del calcio en la superficie del gel rico en silicio formado.

Los resultados obtenidos del ataque químico con metanol y ácido salicílico generan importante información. La presencia de un residuo insoluble confirma que otras fases precipitan junto con el gel C-S-H, o bien que los productos formados han sido modificados durante el ataque químico. En los geles **C12** (control) y **C14** ($\text{Na/Si}=2$), el residuo insoluble supone aproximadamente un 2 y 2.8 % respectivamente. Esto implica

que en la muestra control, el gel generado puede considerarse gel C-S-H prácticamente en su totalidad. Para el caso del gel C14, la adición de relativamente bajas concentraciones de sodio no parece producir una degeneración masiva en el gel, al menos tras 72 horas de reacción, ya que la cantidad de residuo insoluble obtenido tras el ataque es muy similar al de la muestra control sin álcalis adicionales.

El análisis por FTIR de los residuos insolubles que queda tras el ataque químico de los geles C12 y C14 muestran una banda ancha hacia 1086 cm^{-1} , banda característica de vibraciones de tensión Si-O de un gel rico en sílice [14]. A partir de estos resultados y considerando el % de RI que queda tras el ataque de estos geles es muy bajo, se podría pensar que junto con el gel C-S-H original se podría haber formado un gel rico en sílice (por exceso de reactivo de partida), aspecto que con anterioridad ya se ha mencionado en la bibliografía [14, 40, 57, 63, 66-68].

Es conocido que incluso en los geles C-S-H libres de álcalis el grado de polimerización de los silicatos es dependiente de la relación Ca/Si [29, 67], siendo los mayores grados de condensación más evidentes en aquellos geles con relaciones Ca/Si menores. También es conocido [58] que la introducción de NaOH al gel C-S-H modifica la composición química del gel produciendo una disminución en la relación Ca/Si. Sin embargo no está claro si el efecto de la adición de sodio es suficiente para hacer descender la relación Ca/Si hasta niveles que induzcan una polimerización de los silicatos [30], pero si esto ocurriera sería esperable un alto contenido de residuo insoluble con un elevado nivel de polimerización de las cadenas de silicatos. Este hecho estaría de acuerdo con los elevados niveles de residuo insoluble encontrados para el gel C15 y C16.

Para el caso de los ataques con metanol y ácido salicílico sobre los geles C15 y C16 (con relaciones Na/Si de 4 y 10 respectivamente), estos dejan un residuo de alrededor de un 70 % (aproximadamente). Esto podría estar indicando que para relaciones Na/Si ≥ 4 , los geles C-S-H sufren una elevada degradación y se forma una o más fases no atacables con el metanol / ácido salicílico. El residuo correspondiente al gel C15, presenta además una banda muy intensa hacia 1078 cm^{-1} , con un hombro en torno a 1140 cm^{-1} , que podrían corresponder a las bandas de tensión asimétrica Si-O de un gel

rico en silicio [14]. El desplazamiento de la banda hacia frecuencias menores en este residuo, con respecto a la banda que aparece en el residuo del gel C12 (de 1086 cm^{-1} a 1078 cm^{-1}) podría significar que este gel rico en silicio incorpora sodio en su composición. De manera análoga el residuo correspondiente al gel C15 que presenta las mismas bandas. Por lo tanto el residuo insoluble en los geles C12 y C14 correspondería a una mezcla de carbonatos y una pequeña cantidad de un fel de sílice que precipita junto con el gel C-S-H original. Sin embargo, para los geles C15 y C16 este residuo correspondería a un gel modificado por el elevado contenido alcalino, gel no susceptible al ataque.

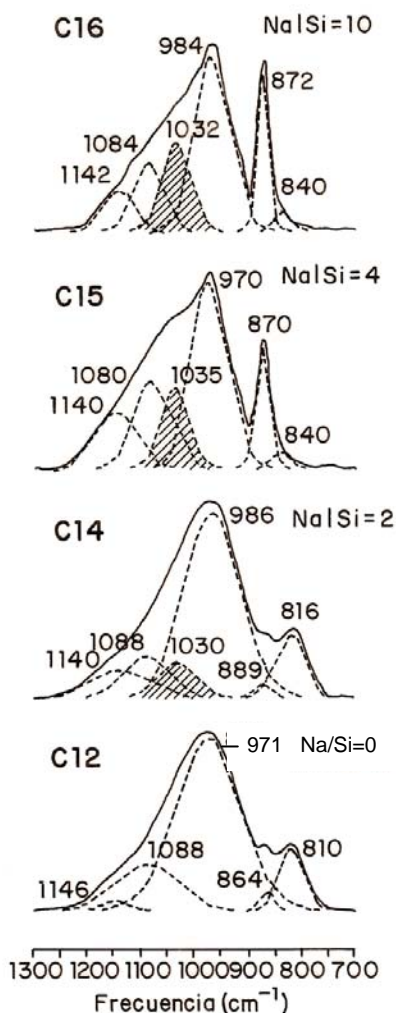
Con el objeto de profundizar en el efecto que tiene la adición de sodio sobre la estructura de estos geles jóvenes de C-S-H, se realizó un análisis muy detallado de la banda principal del gel C-S-H, correspondiente a la tensión asimétrica de los enlaces Si-O de las unidades Q^2 . Para ello se llevó a cabo una deconvolución de la señal generada en el intervalo entre 700 y 1300 cm^{-1} , empleando un programa informático⁹ que permite ajustar la curva teórica (compuesta por la superposición de un conjunto de picos que la componen) con el espectro original. La deconvolución de la banda se realizó teniendo en cuenta tanto la posición de las bandas del gel C-S-H en los espectros de FTIR (Fig. V.86), como la posición de las bandas del residuo insoluble que queda tras el ataque de estos geles con metanol y ácido salicílico (Fig. V.88 (a)). En la Fig. V.89 (a) se presenta la deconvolución de la banda, tanto del gel control (sin sodio adicional, muestra C12) como la de los geles C14, C15, y C16.

Si nos fijamos en la Fig. V.89 (a) se puede observar como el **gel C12** (gel C-S-H de referencia) presenta 5 componentes diferenciadas. La primera componente que aparece en torno a $810 \pm 2\text{ cm}^{-1}$, correspondería a las vibraciones de tensión simétrica de los enlaces Si-O, mientras que la componente que aparece hacia 970 cm^{-1} , correspondería las tensiones asimétricas (ν_{as} Si-O) del gel C-S-H. Se observa también una pequeña componente hacia 864 cm^{-1} , que correspondería a la presencia de carbonatos. Las dos componentes que aparecen hacia 1088 cm^{-1} y 1146 cm^{-1} se podrían identificar con las bandas características de los tetraedros de silicio Q^3 y Q^4 de un gel rico en sílice [14, 50]. Es decir, la deconvolución de esta banda principal en la muestra control podría

⁹ El programa empleado fue ORIGIN 8.0

estar indicando que durante el proceso de síntesis junto con el gel C-S-H precipita una pequeña cantidad de un gel de sílice (hecho que se corrobora en el bajo porcentaje de RI obtenido tras el ataque con metanol/ ácido salicílico).

(a)



(b)

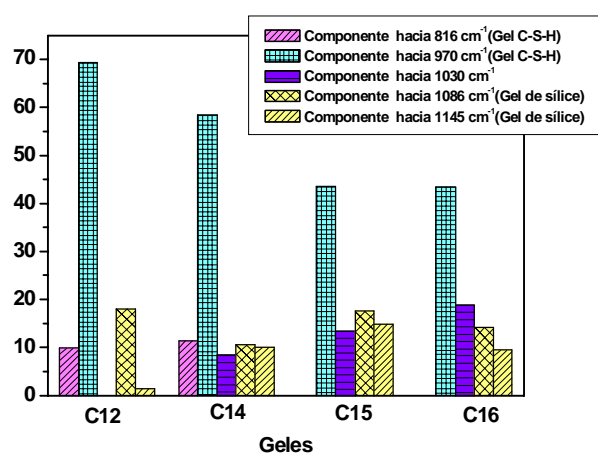


Fig. V. 89 (a) Deconvolución de la banda de vibración de tensión asimétrica Si-O de los espectros FTIR de los geles C-S-H (muestra control (C12)) y muestras con sodio adicional (C14, C15 y C16); **(b)** Evolución de las áreas de las componentes deconvolutas para los geles C12, C14, C15 y C16

Al mezclar estos geles con sosa, de manera que la relación Na/Si cubra un rango de 2 a 10 se observan cambios tanto en las frecuencias de vibración como en el área de los picos correspondientes a las componentes deconvolutadas. Por un lado se observa que la

componente principal (tensión asimétrica Si-O), sufre un ligero desplazamiento hacia frecuencias menores, así como una disminución de área (Ver Fig. V.89 (a) y 89(b)).

La banda correspondiente a la tensión simétrica Si-O (banda que aparece hacia 815 cm^{-1} en el gel control) prácticamente desaparece para valores de Na/Si iniciales ≥ 4 (a partir de estas relaciones la forma de la banda deconvolutada varía considerablemente). Esto podría ser interpretado en términos tales que la adición de altas concentraciones de sodio produce una degradación de los geles C-S-H en periodos de tiempo muy cortos [61,62].

Por otro lado se observa la aparición de una nueva componente hacia $1032 \pm 3\text{ cm}^{-1}$, componente que no aparece en el gel control C12. La presencia de esta banda se asocia a la formación de gel con una composición química basada en silicio y sodio que también podría incluir calcio en su composición. El área de esta componente aumenta con la concentración de NaOH (Ver Fig. V.89 (b)). Las componente cuyas frecuencias aparecen hacia 1145 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} , atribuidas a un gel rico en silicio con un mayor grado de condensación, aparecen en todos los espectros deconvolutados, hecho que confirma que la adición de álcalis modifica fuertemente el gel C-S-H. Sin embargo, el mecanismo implicado en el proceso de degradación del gel C-S-H no ha sido todavía determinado. Existen dos posibles explicaciones no excluyentes, que además podrían ser complementarias:

- a) La primera podría basarse en la carbonatación. El gel C-S-H es propenso a reaccionar con el CO_2 atmosférico carbonatándose. La carbonatación del gel, la cual esta favorecida por el elevado contenido alcalino, favorece la polimerización de la sílice [62-65]. La presencia de los componentes de 1080 cm^{-1} y 1140 cm^{-1} , confirman la formación de un gel rico en sílice, aunque debe enfatizarse que estas frecuencias también están presentes en un gel tipo de silicato sódico
- b) La segunda hipótesis que no hay que descartar es que las elevadas concentraciones de álcalis promueva directamente la modificación de los geles C-S-H frescos, mas concretamente favoreciendo la polimerización de los silicatos y la redistribución del calcio en huecos generados en la superficie, hecho que ocurriría incluso a etapas muy cortas de reacción. Este hecho

contradice los trabajos de Nócun.Wcelick [58] en los cuales se sugiere que la presencia de sodio reducía el grado de condensación de las especies de silicato.

La Fig. V.89 (b) muestra los porcentajes de área normalizada de las señales deconvolutadas de los espectros de la Fig. V.89 (a). Como se puede apreciar, el área correspondiente a la componente del gel C-S-H (componente que aparece hacia 970 cm^{-1}) sufre un descenso significativo según aumenta la cantidad de sodio en el medio, y la componente que aparece hacia 816 cm^{-1} prácticamente desaparece. Esto es un claro indicio de que el gel C-S-H se ve afectado en su estructura de forma importante por la mezcla con medios fuertemente alcalinos en cortos periodos de tiempo. Junto con las componentes correspondientes al gel C-S-H, aparecen otras dos hacia 1086 cm^{-1} y 1145 cm^{-1} correspondientes a un gel rico en sílice. La presencia de este gel rico en sílice se vio confirmada en el análisis por FTIR del residuo insoluble que queda tras el ataque selectivo de estos geles con metanol y ácido salicílico.

Finalmente la presencia de una nueva componente hacia 1030 cm^{-1} , componente que no está presente en la muestra control C12 y que aumenta su porcentaje de área con la adición de álcalis (Ver Fig. V.89), podría asociarse a la formación de una nueva fase cuando el gel se mezcla con medios tan fuertemente alcalinos.

V.3.3.1.3 Estudio composicional y morfológico por microscopia electrónica de barrido

Con el fin de estudiar el efecto de la adición de los álcalis tanto en la composición como en la morfología de los geles, se seleccionaron algunas muestras para su estudio por SEM/EDX. Concretamente se seleccionaron los geles con relaciones iniciales Ca/Si = 1.9 para su estudio por microscopia de transmisión electrónica (SEM/EDX) por ser las que mas cambios presentaban con la adición de álcalis. En la Fig. V.90 se muestra las micrografías de los geles **C12** (muestra control) y de los geles con sodio adicional **C14**, **C15** y **C16**. Las micrografías se muestran junto con sus respectivos microanálisis EDX.

Así mismo, en la Fig. V.91 (a) se muestra un diagrama ternario en el que se representa la composición química analizada en estos geles por EDX.

El gel **C12** (control) muestra una morfología globular (Fig. V.90 (a)). No se detecta la presencia de las placas características de los carbonatos. La adición de álcalis no parece afectar de manera significativa a la morfología de los geles **C14** y **C15** (con relaciones iniciales Na/Si de 2 y 4 respectivamente). Sin embargo para el caso de gel **C16** (con relaciones iniciales Na/Si =10) se observa dos morfologías diferentes; una en forma de varillas y otra tipo globular similar a la observada en los geles anteriores (Ver Fig. V.90 (d)).

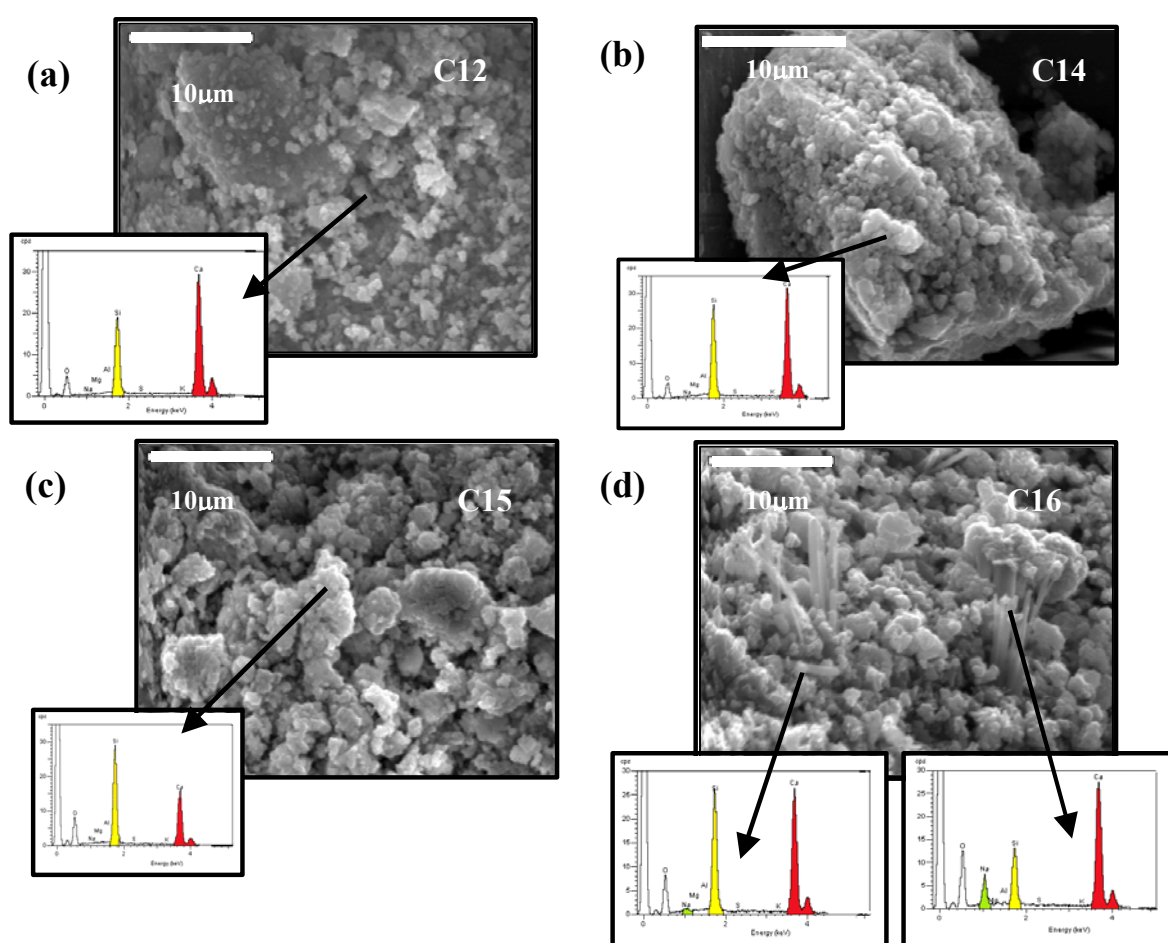


Fig. V.90 Micrografías de los geles (junto con sus microanálisis EDX); (a) C12 (control) ;(b) C14 ; (c) C15; (d) C16.

En relación a la composición química, los análisis por EDX de estos geles mostraron en la mayoría de los casos una composición química basada en calcio y en silicio (Ver Fig.

V.91 (a)). En la Fig. V.91 (b) se muestra un histograma de las relaciones Ca/Si medidas experimentalmente para cada gel objeto de estudio.

El análisis por EDX correspondiente al gel **C12** muestra un rango de relaciones Ca/Si experimentales entre 1.1 y 1.8 (Ver Fig. V.91 (b)), pero el mayor grupo de análisis se corresponden con valores de 1.3, valor sensiblemente menor que la relación inicial. A pesar de no observar cristales de portlandita ni carbonatos, por esta técnica la presencia de nanocristales de portlandita fueron observados por TEM (como se ha mostrado anteriormente en la caracterización del gel) así como por FTIR (Ver Fig. V.87 (a)), lo cual justificaría la menor relación Ca/Si experimental obtenida.

Cuando se analiza el efecto de la adición de álcalis para el caso del gel **C14** ($Na/Si=2$) no se observan cambios significativos en la composición química, la relación Ca/Si experimental obtenida fue de 1.2 (valor correspondiente con la máxima población), ligeramente inferior al gel anterior (C12), (Ver Fig. V.91 (b)).

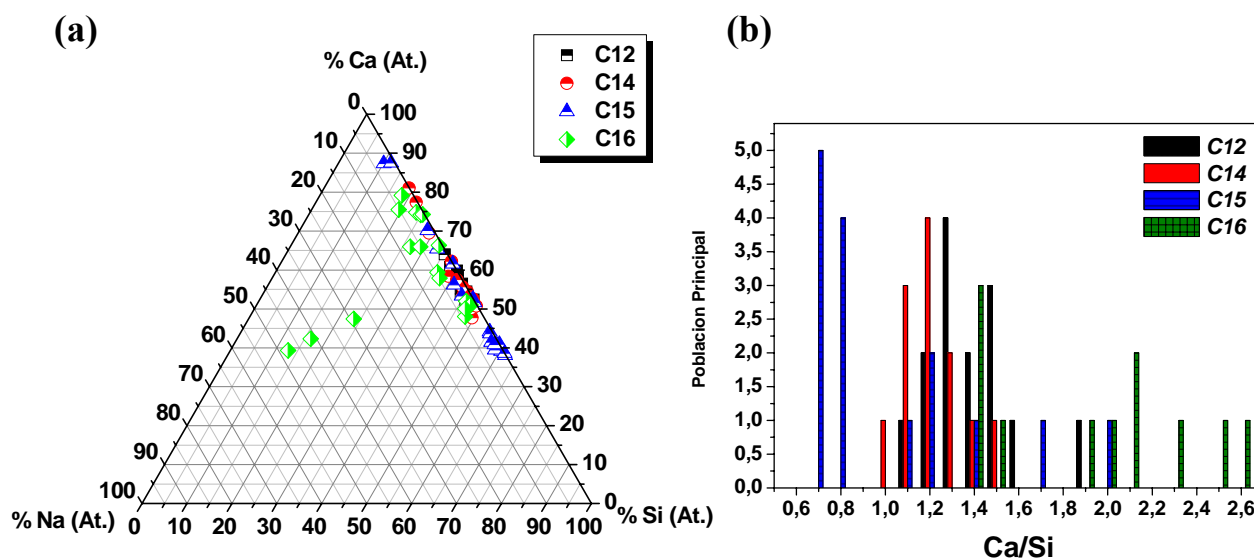


Fig. V.91 (a) Composición química (medida por EDX de los geles) **C12** (control) y **C14**, **C15** y **C16**; **(b)** Histograma de la relaciones Ca/Si medidas experimentalmente de los geles anteriores.

Sin embargo para el resto de los geles **C15** y **C16** (con relaciones $Na/Si = 4$ y 10 respectivamente) se observan importantes cambios en su composición química; el *gel* **C15** muestra una disminución notable en la relación Ca/Si. En este caso se observa que las máximas poblaciones corresponden a los valores de 0.6 y 0.8, hecho que podría ser indicativo de un empobrecimiento en calcio por parte del gel. En relación a la cantidad de sodio medida en estas muestras no se observaron importantes cantidades de sodio (< 5 %) (Ver Fig. V.91 (a)). El gel **C16** sin embargo muestra dos morfologías distintas cuyos microanálisis muestran composiciones químicas diferentes, una morfología globular con una composición química basada en calcio y silicio que incorpora pequeñas cantidades de álcalis (hasta $Na_2O:SiO_2$ de 0.012), que corresponderían al gel C-S-H original y una morfología en forma de varillas con una composición química basada en calcio, silicio y que incorpora mayores contenidos en sodio con una composición cercana a $N_{1.86}C_{3.16}SH_x$.

Belitsky [69] y Malolepszy [70] concluyeron que el sodio podría entrar en una disolución sólida, ocupando parcialmente las posiciones del calcio en el gel C-S-H (geles C-N-S-H), pero estos estudios están realizados sobre geles C-S-H procedentes de la activación alcalina de escorias. Por otro lado los álcalis podrían estar libres en la fase acuosa de los poros. A este respecto Taylor [71] demostró que en las pastas de cemento Pórtland normalmente hidratadas con agua, la mayoría de los cationes alcalinos permanecen en la fase acuosa de los poros (situados entre las capas del gel C-S-H). En caso de permanecer en la disolución de los poros la relación de cationes alcalinos y de calcio contenidos en el gel C-S-H deberá de estar por debajo de 0.01. En nuestro caso dado el elevado contenido en sodio de la fórmula calculada para esta fase con una morfología de varillas es probable que se trate de una nueva fase que precipite junto con el gel C-S-H consecuencia del elevado contenido alcalino. Sin embargo, todavía no está claro como de representativa es esta composición en los geles precipitados es este sistema (ya que el análisis de sodio por EDX es complicado al ser un elemento muy volátil bajo el haz de electrones). Es obvia la necesidad de una investigación más exhaustiva. Pero a raíz de los resultados obtenidos todo parece indicar que la adición de grandes cantidades de álcalis favorece la formación de un nuevo gel que incorpora sodio en su composición.

V.3.3.1.4 *Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)*

Finalmente, para completar el estudio del efecto de álcalis en la microestructura de estos geles se realizó un análisis por NMR. Los geles seleccionados fueron de nuevo los de relaciones Ca/Si iniciales de 1.9. Los núcleos analizados fueron el ^{29}Si y el ^{23}Na . En la Fig. V.92 se muestran los espectros de ^{29}Si tanto del gel **C12** sin álcalis adicionales (control) como del resto de los geles con diferentes contenidos en álcalis (geles **C14**, **C15** y **C16**).

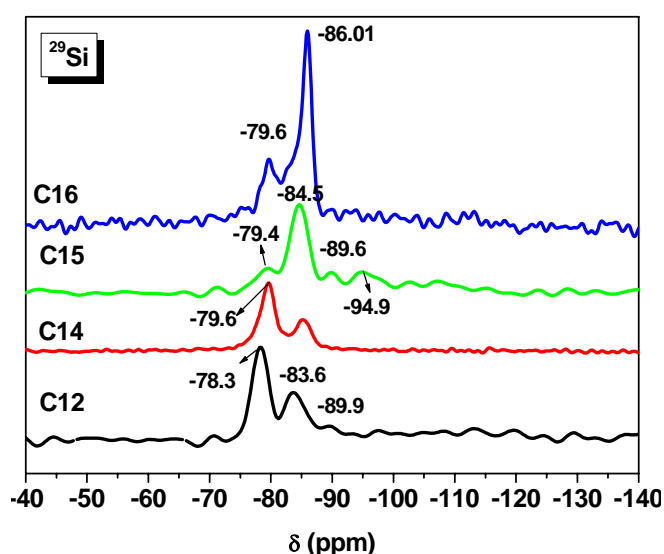


Fig. V.92 Espectros de ^{29}Si de RMN de los geles **C14**, **C15** y **C16** tras la adición de álcalis y **C12** (control)

Si se compara los dos primeros espectros correspondientes a los geles **C12** y **C14** se observa que ambos presentan grandes similitudes. El gel **C14** presenta dos picos bien definidos, al igual que la muestra control (**C12**), si bien algo desplazados hacia valores mas negativos, -79 ppm y -84 ppm. Estos picos podrían ser asignados respectivamente a las unidades Q^1 y Q^2 de un gel C-S-H [8,26]. Sin embargo los espectros de los geles **C15** y **C16** muestran importantes diferencias con respecto al espectro correspondiente a la muestra control.

El espectro de ^{29}Si -NMR del gel **C15** presenta 4 señales. Las dos primeras señales que aparecen a -79.4 ppm y -84.5 ppm se asignarían respectivamente, a las unidades Q^1 y Q^2 del gel C-S-H [26,47]. Si se compara este espectro con el espectro de ^{29}Si -NMR del gel C12 (control) se observa que en este caso la intensidad de estos picos aparece invertida respecto a la muestra con exceso de álcalis, lo cual sugiere que el gel C15 está más polimerizado [30,71]. Además, en este caso se observa la presencia de otras dos señales de baja intensidad hacia -89.9 y -94.9 ppm, que podrían corresponder respectivamente a unidades Q^3 y Q^4 más polimerizadas [3,26]. El espectro de NMR, por lo tanto, confirma la presencia de unidades más polimerizadas que probablemente correspondan a un gel rico en silicio. Para el caso del gel **C16** ocurre algo similar, aparecen dos picos hacia -79 y -86 ppm, (unidades Q^1 y Q^2 del gel C-S-H respectivamente) cuya intensidad aparece invertida con respecto a la muestra control.

La Fig. V. 93 muestra los espectros deconvolutados de los geles anteriores mostrados en la Fig. V.92. Así mismo en la Tabla V.28 se resumen los desplazamientos químicos (δ (ppm)) a los que aparecen las diferentes componentes junto con sus porcentajes de área (%A).

Si centramos la atención en la Fig. V. 93 se observa como efectivamente existe un cambio de las componentes que constituyen los espectros con la adición de álcalis. Para el caso de los geles C12 y C14, las principales componentes corresponden con las unidades Q^1 y Q^2 del gel C-S-H [26] siendo las unidades Q^1 mucho más representativas (Ver porcentajes de áreas de la Tabla V.28, Fig. V.94). Para el caso concreto del gel C12 (muestra control), las componentes que aparecen a desplazamientos negativos en el intervalo de -89 ppm a -104 ppm con escasa representación de área corresponderán probablemente a restos de un gel de sílice que precipite con el gel C-S-H original (gel cuya presencia ha sido confirmada en el análisis del residuo insoluble tras el ataque del gel C12 con la mezcla metanol/ ácido salicílico).

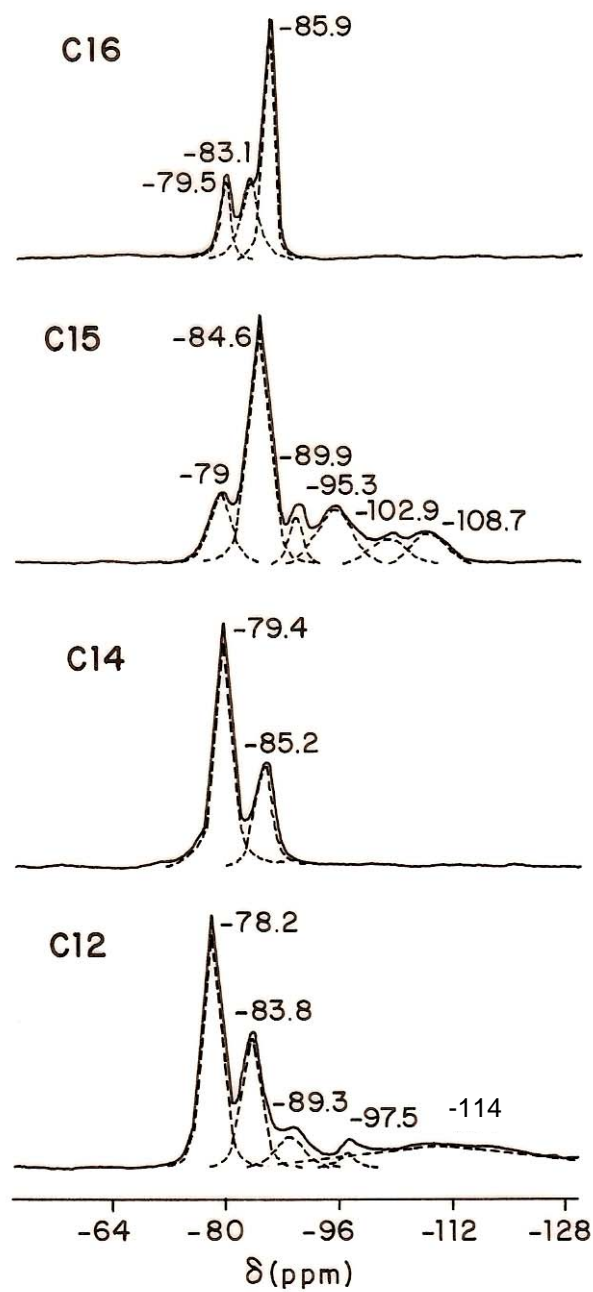


Fig. V.93 Espectros deconvoltados de los geles C12, C14, C15 y C16

Tabla V.28 Desplazamientos químicos (δ (ppm)) y porcentajes de áreas de las diferentes componentes de los geles C12, C14, C15 y C16

Unidades	C12		C14		C15		C16	
	δ (ppm)	% A	δ (ppm)	% A	δ (ppm)	% A	δ (ppm)	% A
Q ¹ (C-S-H)	-78.2	40.56	-79.4	73.04	-79.0	13.20	-79.5	17.57
Q ²	-	-	-	-	-	-	-83.1	31.08
Q ² (C-S-H)	-83.8	21.31	-85.2	26.96	-84.6	49.12	-85.9	51.35
Q ³	-89.3	6.95	-	-	-89.9	5.43	-	-
Q ³	-97.5	1.55	-	-	-95.3	16.09	-	-
Q ⁴	-114.0	29.56	-	-	-102.9	7.39	-	-
Q ⁴	-	-	-	-	-108.7	8.77	-	-

Sin embargo cuando la adición de álcalis supera las relaciones $\text{Na/Si} \geq 4$ (geles C15 y C16) las componentes que constituyen estos espectros de ^{29}Si varían sensiblemente; en ambos casos se observa como las señales mas representativas corresponden con las unidades Q²; es decir, se observa como se produce una polimerización del gel original (Ver Fig. V.93). Además se observa, para el caso concreto del gel C15, la presencia de unidades mas polimerizadas (unidades Q³ y Q⁴, intervalo de -89 a -108 ppm) y en el gel C16 la presencia de una nueva componente a -83.1 ppm. Esta última componente se asemeja mucho a la definida por Faucon [27] correspondiente a las unidades Q²(L) y que aparece en los geles C-S-H de la primera parte de este capítulo (geles sintetizados en atmosfera de laboratorio). Como consecuencia del elevado contenido alcalino el gel C-S-H se polimeriza, detectándose unidades Q²(L). Sin embargo no debemos descartar que esta señal pueda corresponder a un cierto número de unidades Q², pertenecientes a la nueva fase formada, gel con una composición química próxima a $\text{N}_{1.86}\text{C}_{3.16}\text{SH}_x$, observado por SEM/EDX (Ver Fig. V.90 (d)).

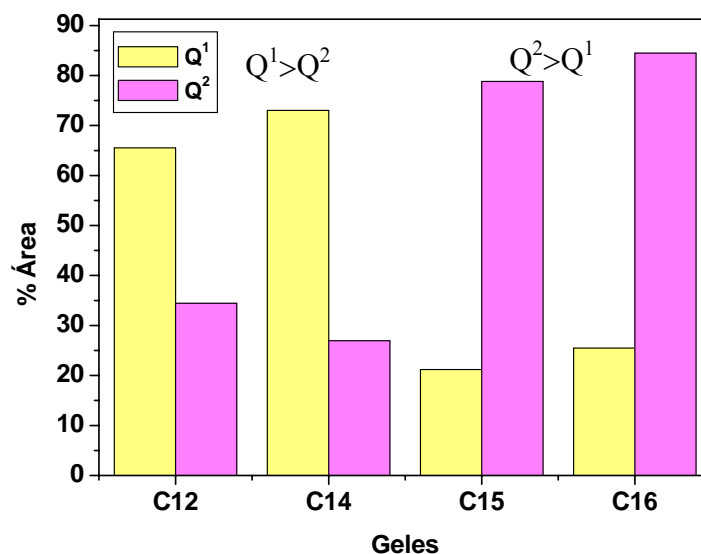


Fig. V. 94 Evolución de las componentes Q^1 y Q^2 del gel C-S-H con la adición de álcalis (geles C12 (control) y C14, C15 y C16)

Si aplicamos la ecuación de Richardson [28] para calcular la longitud media de la cadena (MLC) en los geles anteriores (C12, C14, C15 y C16) se obtiene que los valores son respectivamente de 3.05 (C12), 2.73 (C14), 9.44 (C15) y 11.38 (C16), lo cual confirma la modificación que sufre el gel hacia estructuras más polimerizadas. De estos valores llama la atención que para relaciones Na/Si mayores de 4 la MLC aumente considerablemente y que se obtengan valores de MLC y espectros deconvolutados muy similares a los obtenidos en los geles C-S-H sintetizados en atmósfera de laboratorio, donde las MLC eran del orden de 15 (gel C6, Fig. V. 19).

Por otro lado con el fin de comprobar la formación de una fase mas rica en silicio se procedió a realizar un análisis por NMR (^{29}Si) de uno de los residuos obtenidos tras el ataque de Takashima, concretamente del gel C15. En la Fig. V.95 (a) se muestra el espectro de NMR correspondiente al residuo insoluble tras el ataque junto con el espectro del gel C15.

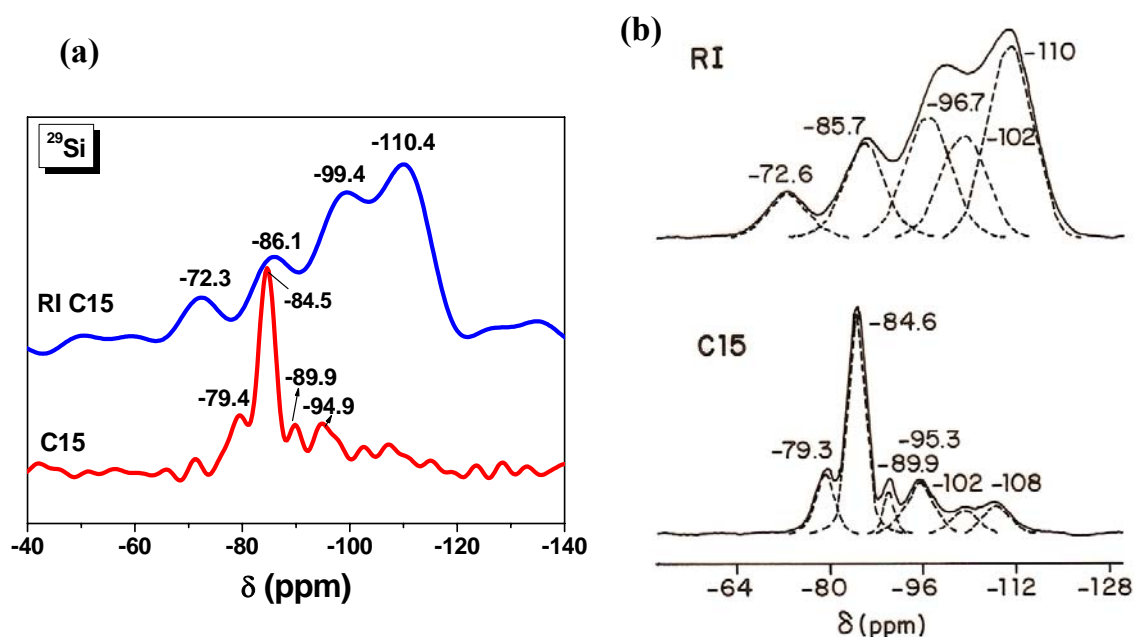


Fig. V.95 (a) Espectro de ^{29}Si -NMR del RI (residuo insoluble) tras el ataque de Takashima del gel C15 ; **(b)** Espectros deconvolutados de ^{29}Si -NMR del RI

En la Fig. V.95 se observa que el residuo insoluble presenta 4 picos hacia -72.3 ppm, -86.1 ppm, -99.4 ppm y -110.4 ppm, señales que de acuerdo con la bibliografía [3,47] podrían corresponder respectivamente a unidades Q^0 , Q^2 , Q^3 y Q^4 de una fase rica en silicio. La intensidad de las señales mas condensadas correspondientes a unidades Q^3 y Q^4 es mayor que la de la correspondiente a unidades menos condensadas (unidades Q^0 y Q^2), hecho que ratifica que la fase que precipita junto con el gel posee un mayor grado de polimerización. Las señales correspondientes a este residuo, por lo tanto podrían corresponder con una fase rica en silicio que probablemente incorpore sodio en su composición.

Si procedemos de la misma manera que en en los espectros de ^{29}Si de estos geles y realizamos una deconvolución del espectro de ^{29}Si correspondiente al residuo insoluble del gel C15 (Ver Fig. V.95 (b)) se observa como efectivamente las componentes que aparecen en el residuo corresponden a las componentes de la fase rica en silicio que se observan en el intervalo de -89 a -110 ppm del gel original sin atacar.

Finalmente el ^{23}Na fue también analizado en los geles C14, C15 y C16 (no así el gel C12 (control) por no poseer sodio en su composición). En la Fig. V.96 se presentan los espectros obtenidos de estos geles. El análisis de los espectros de ^{23}Na se realizó con la misma cantidad de muestra y el mismo número de adquisiciones por lo tanto las intensidades de los espectros para cada muestra son comparables.

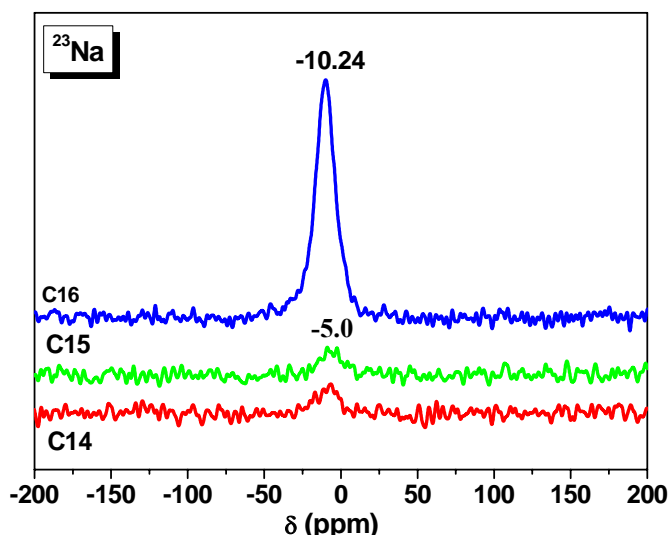


Fig. V.96 Espectro de ^{23}Na de los geles C14, C15 y C16

En el caso de los geles C14 y C15, donde la relación Na/Si inicial añadida fue de 2 y 4 respectivamente, los espectros muestran una ligera señal hacia -5 ppm, señal que podría ser indicativa, por su escasa intensidad y resolución, que la cantidad de sodio en la muestra es escasa. Sin embargo, para el caso del gel C16 con unas relaciones Na/Si iniciales de 10, se observa la presencia de una señal intensa y aguda situada a -10.2 ppm. Según los trabajos de Zanni y colaboradores [72], los espectros de NMR de ^{23}Na en hormigones pueden presentar tres tipos de señales, una señal que aparece a valores positivos de desplazamiento químico, señal que asignan a restos de sales iónicas y otras dos señales hacia 0 ppm y hacia -7 ppm. La señal de 0 ppm es asignada a los iones sodio completamente solvatados en la estructura del gel, mientras que la señal de -7 ppm es asignada al sodio en la estructura C-(N)-S-H. En nuestro caso en particular, la ligeras señales observadas en los geles C15 y C16 podrían corresponder con las pequeñas cantidades de sodio que incorpora el gel C-S-H, mientras que la señal que aparece hacia -10 ppm en el gel C17, probablemente corresponda con el sodio

observado en la nueva fase formada de composición $N_{1.86}C_{3.16}SH_x$ junto con el gel C-S-H (Ver Fig. V.90 (d)).

En definitiva, los resultados hasta aquí extraídos apuntan que el gel C-S-H sufre, en presencia de altas cantidades adicionales de álcalis, un deterioro, bien debido a una agresiva carbonatación, o por el efecto de la elevada carga de NaOH.

V.3.3.2 Efecto de la adición simultanea de álcalis y aluminio en los geles C-S-H durante las primeras etapas de reacción

El papel que juega el aluminio en la estructura del gel C-S-H ha sido ampliamente investigado [27,45,47,60,73-76]. Es sabido que los cationes aluminio pueden ser incorporados en la estructura de silicatos cálcicos hidratados. El aluminio entra fácilmente a formar parte de la estructura del gel C-S-H, normalmente, ocupando posiciones tetraédricas sustituyendo al silicio, no obstante los mecanismos estructurales de esta sustitución y el efecto en el comportamiento químico de los geles son todavía motivo de discusión [60]. En la bibliografía se pueden encontrar múltiples trabajos acerca de la incorporación de aluminio y su efecto en el comportamiento químico de los geles. Pero la mayoría de estos trabajos han sido realizados para tiempos prolongados de reacción.

Es por ello por lo que otro de los objetivos de este capítulo es el de profundizar en el estudio del efecto del aluminio durante las primeras etapas de reacción (72 horas) sobre la composición y estructura de geles C-S-H jóvenes siempre en medios fuertemente alcalinos.

Para el estudio del efecto de la incorporación simultánea de álcalis y aluminio, se adicionaron ambos elementos sobre geles C-S-H previamente sintetizados. Las características de estos geles aparecen en la Tabla V.7 (Geles C20 al C23). Se empleó como fuente de álcalis una disolución de NaOH 8M y como fuente de aluminio una disolución de $Al(NO_3)_3$ 0.4 M. El proceso de mezcla de los geles C-S-H con estas dos disoluciones se llevó a cabo en el interior de una *AtmosBag®* bajo atmósfera controlada

de nitrógeno. A las 72 horas de la adición del sodio y aluminio, los geles se filtraron a través de un embudo Büchner (bajo atmósfera de N_2) y posteriormente las muestras se secaron a vacío en un desecador. Finalmente los geles se estudiaron por XRD, FTIR, TEM/EDX, y NMR.

V.3.3.2.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)

El efecto de la adición simultanea de álcalis y aluminio durante las primeras etapas de reacción fue analizado por XRD. En la Fig. V.97 (a) se muestra los difractogramas correspondientes a los geles de relaciones Ca/Si iniciales de 1,9, geles **C12** (control) y geles con álcalis y aluminio (**C20** y **C21**). Así mismo en la Fig. V.97 (b) se muestran los difractogramas de los geles con relaciones Ca/Si iniciales menores de 1,2, gel **C13** (control) y geles **C22** y **C23**.

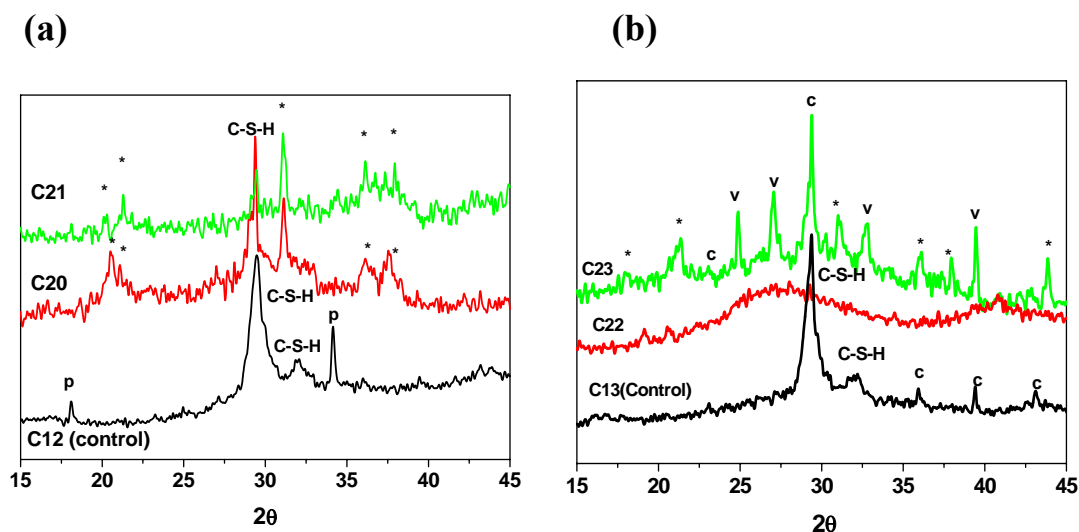


Fig. V.97 (a) Difractogramas de los geles **C12** (Control), **C20** y **C21** ($Ca/Si_i=1,9$) (b) Difractogramas de los geles **C13**(Control) , **C22** y **C23** ($Ca/Si_i=1,2$) ; (Leyenda: C-S-H: gel C-S-H; *: aluminosilicato cálcico hidratado; c:calcita; v:vaterita, p: portlandita)

Si se centra la atención en la Fig. V.97 (a) se observa que el análisis por XRD del gel control (**C12**) como ya se ha indicado anteriormente muestra una serie de picos característicos de un gel C-S-H tipo I [47,51-52] así como una serie de picos

correspondientes a la portlandita. En los geles a los que se ha incorporado aluminio y sodio (**C20 y C21**), se detecta además de los picos correspondientes al gel, la presencia de una nueva fase, con una serie de picos a $2\theta = 21.15^\circ, 31.11^\circ, 36.10^\circ$ y 38.03° , picos que podrían corresponder con una fase de aluminosilicato cálcico hidratado similar a la *strätlingita* (JCPDS-80-1579). La cristalización de una nueva fase, un aluminosilicato cálcico hidratado del tipo de la *strätlingita*, durante las primeras etapas de reacción, tras la adición de sodio y aluminio a geles C-S-H frescos, queda confirmada a través de esta técnica.

Con respecto a los geles C-S-H con relaciones iniciales Ca/Si de 1,2, en la Fig. V.97 (b) se observa que los difractogramas correspondientes a los geles con álcalis y aluminio adicional (**C22 y C23**), también sufren modificaciones con respecto a la muestra control (**C14**). Para el gel C22 se observa la presencia de un halo en un $2\theta = 20-35^\circ$, indicativo de la presencia de una fase de escaso orden estructural. Para el gel C23, al igual que en el caso de los geles con relaciones iniciales Ca/Si de 1.9 la adición simultánea de álcalis y aluminio produce la formación de una nueva fase, un aluminosilicato cálcico hidratado del tipo de la *strätlingita* (gehlenita hidratada), cuya composición atiende a la fórmula $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS-19-0210) (La presencia de una fase similar se observó previamente en la co-precipitación del gel mezcla M3). También se detecta la presencia de carbonatos, en este caso la vaterita. De nuevo la carbonatación que experimentan las muestras probablemente tiene lugar durante el análisis de estas a través de las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

En ninguna de las muestras, tras la adición de álcalis y aluminio se detecta la presencia de picos correspondientes a la portlandita.

V 3.3.2.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los posibles cambios que pudiera causar en los geles C-S-H la adición simultánea de álcalis y aluminio fueron analizados por FTIR. En las Figuras V.98 (a) y (b) se muestran respectivamente los espectros de FTIR de los geles **C12** (muestra control), y de los geles **C20 y C21**, en los rangos de frecuencias de $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ y de $2000-400\text{ cm}^{-1}$. De manera análoga las Figuras V.99 (a) y (b) muestra los espectros de FTIR de los geles con relaciones Ca/Si iniciales menores (1.2); **C13** (muestra control), y geles **C22 y C23**.

Así mismo, la Tabla V.29 recoge los valores de las frecuencias de vibración de las bandas de los geles correspondientes a la Fig. V.98.

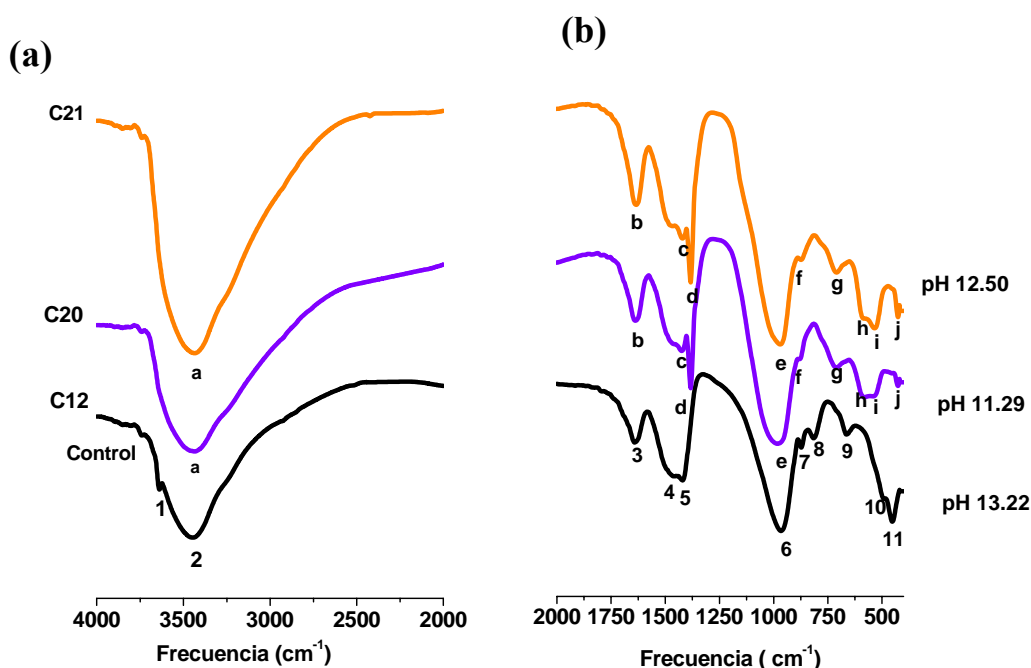


Fig. V.98 Espectros de FTIR de las muestras **C12** (control), **C20** y **C21** (a) En el rango de 4000-2000 cm^{-1} ; (b) En el rango de 2000-400 cm^{-1}

Como hemos visto con anterioridad el gel **C12** (muestra control) presenta una serie de bandas de vibración características del gel C-S-H [12]. Además presenta bandas en la región de 1450-1400 cm^{-1} , típicas de vibraciones de tensión C-O de los carbonatos, junto con una banda aguda a 3635 cm^{-1} (Ver Fig. V.98 (a)), característica de la portlandita. Todo ello previamente descrito en el apartado V.3.2.1.2 de este capítulo.

De manera general se puede decir que los espectros de los geles mezclados con sodio y aluminio sufren modificaciones, con respecto al espectro del gel de referencia (C12). Por un lado, la banda principal correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O del gel C-S-H (Ver Fig. V.96 (b)), se hace algo más redondeada y presenta un ligero desplazamiento hacia valores de frecuencia mayores (Ver Tabla V.29). El desplazamiento es más significativo para el caso del gel C20, que para el gel C21. Al añadir aluminio en forma de nitrato de aluminio a los geles C-S-H, el valor del pH disminuye considerablemente. El análisis del pH del gel C20, (medido en el sobrenadante tras la adición de sodio y aluminio) es de 11.2 mientras que para el gel

C21 es de 12.5. Para el caso del gel C20 donde la cantidad de sodio adicional añadido es menor que en el gel C21, el valor del pH en el gel C20 disminuye considerablemente (de 13.22 a 11.29) lo cual se podría interpretar en un enriquecimiento en silicio [14] y por lo tanto se observa un desplazamiento en la banda principal hacia frecuencias mayores.

Otro rasgo significativo de estos espectros, es que las bandas característica de los geles C-S-H típicas de vibraciones de deformación Si-O-Si que aparecen hacia 670 cm^{-1} y hacia 450 cm^{-1} , prácticamente desaparecen en los geles que incorporan sodio y aluminio, y sin embargo aparece un grupo de bandas en el intervalo de $580\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, bandas que no forman parte del espectro de la muestra control (Ver Fig. V.98 (b)). En la bibliografía relativa a la activación alcalina de cenizas volantes [17-18,23,24] se asignan este grupo de bandas a vibraciones de deformación δ Si-O-Si/Si-O-Al, típicas de silicoaluminatos alcalinos. La aparición de estas bandas, junto con el desplazamiento de la banda principal sugiere la formación de una fase que incorpora aluminio a su composición, lo cual confirma los datos analizados por XRD que indican la formación de una fase del tipo de la strätlingita .

Tabla V.29 Asignación de las bandas de los geles C12, C20 y C21

Banda	Gel C12 (cm^{-1})	ASIGNACIÓN	Banda	Gel C20 (cm^{-1})	Gel C21 (cm^{-1})	ASIGNACIÓN
1	3635	ν_{as} O-H ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	-	-	-	-
2	3439	ν_{as} O-H (H_2O)	a	3432	3437	ν_{as} O-H (H_2O)
3	1631	δ O-H-O (H_2O)	b	1637	1632	δ O-H-O (H_2O)
4	1470	ν_{as} C-O (CO_3^{2-})	c	1425	1421	ν_{as} CO (CO_3^{2-})
5	1417	ν_{s} C-O (CO_3^{2-})	d	1383	1383	ν_{as} N-O (NO_3^-)
6	966	ν_{as} Si-O (C-S-H) Q^2	e	982	970	ν_{as} Si-O (C-S-H)
7	865	δ O-C-O (CO_3^{2-})	f	877	873	δ O-C-O (CO_3^{2-})
8	815	ν_{s} Si-O (C-S-H) Q^1	g	710	710	δ O-C-O (CO_3^{2-})
9	667	δ Si-O-Si	h	584	585	δ Si-O-Si//Si-O-Al
10	501	δ Si-O-Si	i	535	531	δ Si-O-Si//Si-O-Al
11	450	δ O-Si-O (SiO_4 Td)	j	425	425	δ O-Si-O (SiO_4 Td)

Además la adición conjunta de álcalis y aluminio hace que la banda correspondiente a la portlandita, presente en la muestra control (hacia 3635 cm^{-1}), desaparezca (Ver Fig. V.98 (a)). De nuevo, al igual que lo que ocurría en el apartado V.3.3.1 se podría pensar en una carbonatación [61-63] o en una redistribución de los iones calcio, los cuales se adsorben en la superficie por la transformación del gel original en un nuevo producto, probablemente un silicoaluminato alcalino. Finalmente, se observa la presencia de una banda aguda hacia 1380 cm^{-1} (banda “d”, característica de vibraciones de tensión N-O) típica de los nitratos, que indicaría que el gel no se lavó bien, tras la adición del $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Si ahora se centra la atención en la Fig. V.99 (geles con relaciones iniciales Ca/Si menores, de 1.2) se observa un comportamiento similar en la variación de los espectros por adición de álcalis y aluminio que el que presenta las muestras anteriores. La forma del espectro evoluciona con respecto a la muestra control (gel C12); la banda principal modifica su forma y su posición, apareciendo desplazada hacia valores de frecuencia superiores. De nuevo este efecto se ve amplificado en el gel C22, en el cual el valor del pH del medio tras la adición de Na y Al es notablemente menor que el de la muestra control (el valor del pH ha disminuido de 13.20 a 7.89). También se observa un grupo de bandas en el intervalo de $580\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, bandas que de nuevo podrían ser asignadas a vibraciones de deformación Si-O-Al/Si-O-Si. Las bandas de 670 cm^{-1} y 450 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de deformación Si-O del gel C-S-H, prácticamente desaparecen.

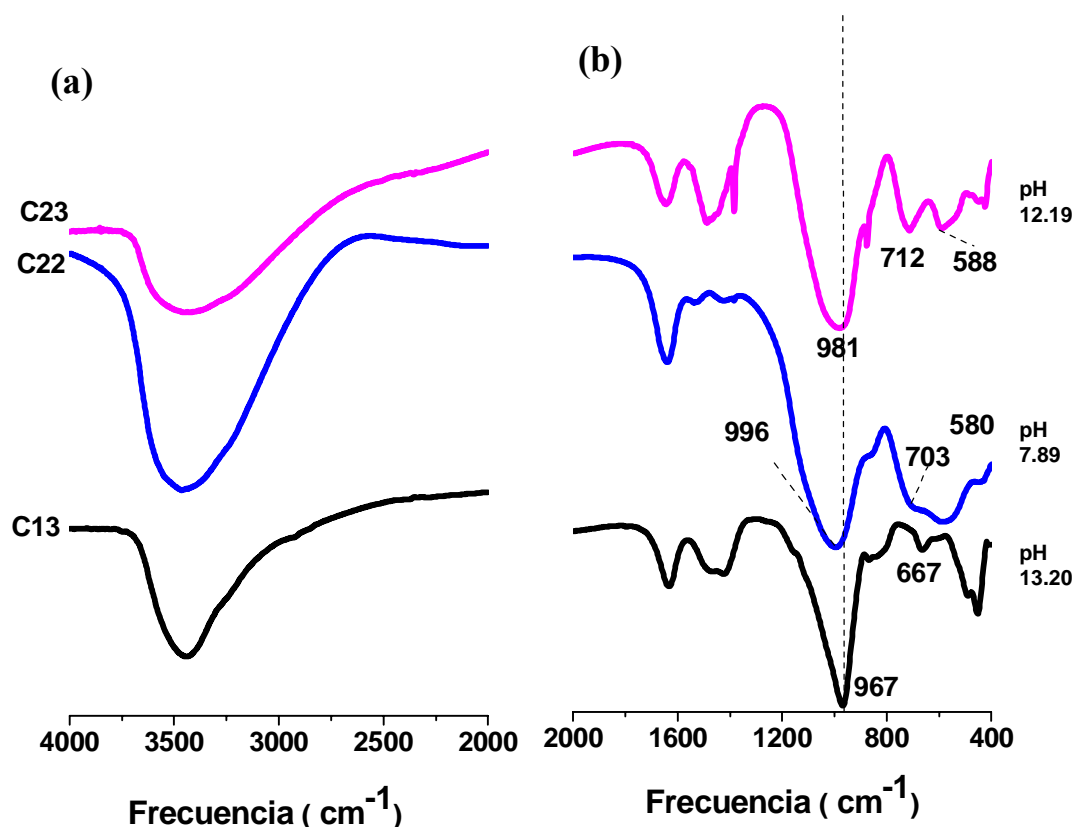


Fig. V.99 Espectros de FTIR de las muestras **C13** (control), **C22** y **C23** (a) En el rango de $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$; (b) En el rango de $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

En líneas generales la espectroscopia FTIR pone de manifiesto que los geles C-S-H sufren importantes modificaciones con la adición de álcalis y aluminio durante las primeras etapas de reacción. Los resultados aquí mostrados determinan que el pH juega un importante papel no solo en la formación de fases o en su modificación, sino también en la polimerización [13,21-22,31], un efecto realzado por la disponibilidad de aluminio en los sistemas.

La adición de aluminio en forma de nitrato de aluminio tiene dos efectos; Por un lado produce una disminución en el valor del pH del medio, hecho que se ve magnificado en los geles C20 y C22, al ser los que se les añade un menor contenido de álcalis adicionales. Los valores del pH para estos dos geles tras la adición de estos elementos son respectivamente de 11.29 y 7.89, valores que están por debajo del valor establecido en la primera parte de investigación para la síntesis de geles C-S-H ($\text{pH} > 11.80$). El

valor del pH por lo tanto condiciona la formación de geles mas ricos en silicio lo que se traduciria en un descenso de la relación Ca/Si, por lo tanto implica una modificación en su espectro FTIR [14].

Por otro lado debemos considerar la presencia de aluminio disponible en el sistema (como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$), este aluminio es capaz de formar puentes entre los tetraedros de silicio provocando un aumento de las MLC, e incluso puede favorecer las uniones “cross-linking” entre cadenas dando lugar a la formación de estructuras mas polimerizadas, unidades Q^3 .

V.3.3.2.2.1 Ataques químicos selectivos. Ataque de Takashima

Con el fin de conocer mejor el papel del aluminio en la estructura de los geles C-S-H en condiciones de elevada alcalinidad, así como la posibilidad de precipitación de nuevas fases por la presencia de ambos elementos (Na y Al) se procedió a realizar el ataque químico selectivo de Takashima, descrito en el procedimiento [42-43].

En este caso los ataques se llevaron a cabo sobre los geles con relaciones Ca/Si iniciales de 1.9 (muestra control (**C12**) y geles con álcalis y aluminio, **C20** y **C21**), por ser los que experimentaban cambios más significativos. El ataque de Takashima realizado en el gel **C12**, dejó un residuo insoluble de aproximadamente un 2 %. Al igual que en casos anteriores, se comprueba que junto al gel **C12** precipita una escasa cantidad de gel de sílice, que no incorpora calcio en su composición y que no es susceptible al ataque. El análisis de este residuo insoluble por FTIR también reveló la presencia de carbonato cálcico junto con el gel rico en sílice.

La Fig. V.100 muestra los espectros de FTIR del residuo insoluble tras el ataque de los geles **C20** y **C21** con la mezcla metanol-ácido salicílico. Así mismo la Tabla V.30 recoge los valores de las frecuencias de vibración de las bandas que componen los espectros de la Fig. V.100. Se observa que el residuo insoluble tras el ataque de Takashima sobre ambos geles, está fundamentalmente constituido por una mezcla de carbonatos y restos de un gel rico en sílice. Además los residuos de los geles **C20** y **C21** presentan algunas peculiaridades que los caracterizan: la banda principal del residuo correspondiente al gel **C20**, aparece desplazada hacia valores de frecuencia menores

(1030 cm^{-1}) con respecto a la del residuo del gel C21 (1085 cm^{-1}). Además en ambos residuos aparece una banda hacia 590 cm^{-1} , típicas de vibraciones de deformación Si-O-Al.

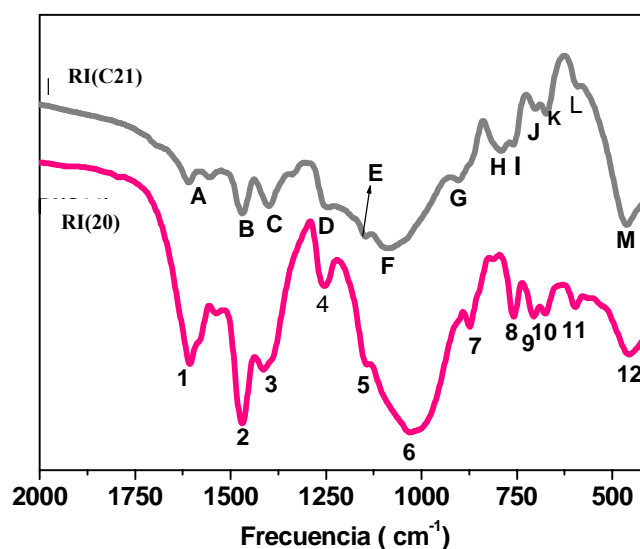


Fig. V.100 Espectros de FTIR de los residuos insolubles (RI) tras el ataque de Takashima de los geles C20 y C21

Tabla V.30 Frecuencias de vibración de las bandas correspondientes al RI tras el ataque de Takashima sobre los geles C20 y C21

Banda	Gel C20 (cm^{-1})	Banda	Gel C21 (cm^{-1})	ASIGNACIÓN
1	1607	A	1609	ν_{as} O-H (H_2O)
2	1470	B	1468	ν_{as} C-O (CO_3^{2-})
3	1413	C	1400	ν_{as} C-O (CO_3^{2-})
4	1254	D	1244	ν_{as} Si-O
5	1142	E	1145	ν_{as} Si-O (gel rico sílice)
-	-	F	1085	ν_{as} Si-O (gel rico sílice)
6	1030	-	-	ν_{as} Si-O
7	873	G	875	δ O-C-O (CO_3^{2-})
-	-	H	791	δ Si-O-Si
8	758	I	760	δ O-C-O (CO_3^{2-})
9	709	J	705	δ O-C-O (CO_3^{2-})
10	675	K	673	δ Si-O-Si//Si-O-Al
11	596	L	590	δ Si-O-Al
12	455	M	464	δ O-Si-O (SiO_4 Td)

Si centramos la atención en la Fig. V.100 se observa que el residuo insoluble de los dos geles esta constituido por una mezcla de carbonatos y un gel rico en sílice. Este último probablemente este modificado por la presencia de aluminio, hecho que seria consistente con la existencia de la banda de vibración hacia 1030 cm^{-1} . El aluminio en definitiva promovería la polimerización a través de los tetraedros de aluminio vía posiciones puente. Dicha polimerización, podría generar nuevamente, una superficie cargada negativamente, requiriéndose la adsorción de cationes para establecer un balance neutro entre las cargas. La finita disponibilidad de calcio (procedente del gel C-S-H) puede responder parcialmente a esta necesidad de cationes (redistribuyéndose a lo largo de la superficie), pero los nuevos huecos abiertos en la superficie generados por esta polimerización deberán ser satisfechos con los iones sodio disponibles.

Si se realiza la resta (mediante la ayuda de un programa informático¹⁰) de los espectros de la muestra original y del residuo insoluble tras el ataque de Takashima (ver Fig. V.101) se obtienen los espectros de FTIR correspondientes a la fracción del gel que se solubiliza; el desplazamiento de la banda principal en estos espectros resta hacia valores de frecuencia menores podría ser indicativo de la inclusión de aluminio en su estructura. Además en estos espectros “resta”, se observa de nuevo la aparición de bandas en la zona entre $500\text{-}580\text{ cm}^{-1}$, típicas de vibraciones Si-O-Al [18]. Esto sugiere que en todos los geles, el grado de captura del aluminio es insuficiente para influir en la totalidad de los entornos de los silicato y que por lo tanto existen algunas uniones Si-O que no se ven afectadas por el aluminio, de ahí la gran anchura de la banda de absorción en 1030 cm^{-1} .

¹⁰ Programa empleado WINFIRST

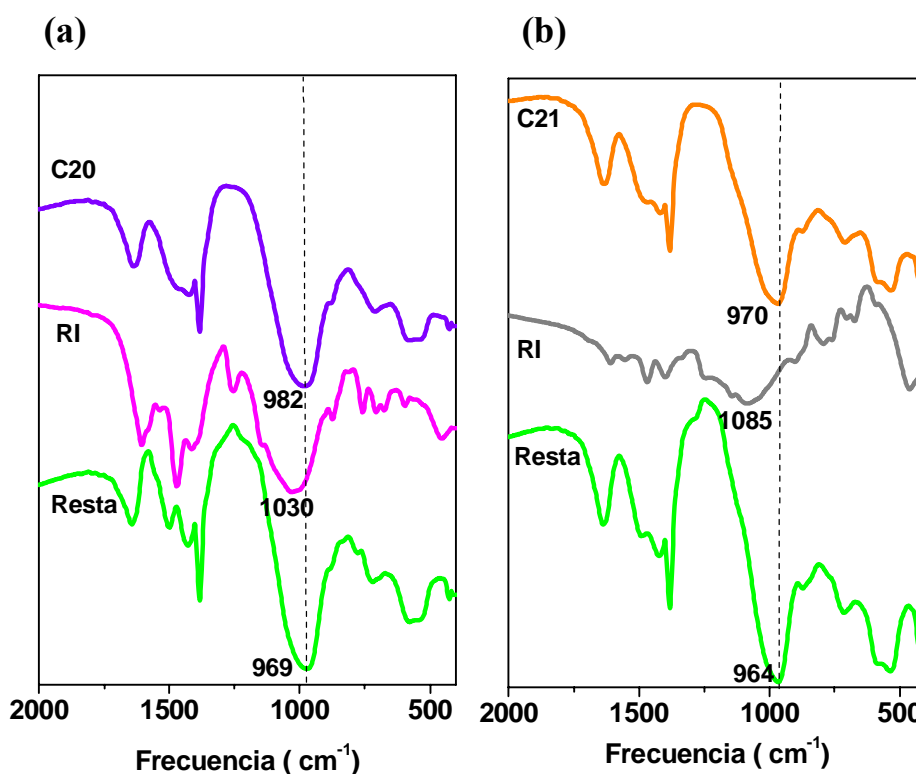


Fig. V.101 Espectros de FTIR de la muestra original, residuo insoluble (RI) tras el ataque de Takashima, y resta de espectros de los geles (a) C20 (b) C21

Si retomamos los espectros de FTIR correspondientes a los geles C12 (muestra control), C20 y C21, con álcalis y aluminio adicional de la Fig. V.98, y procedemos a realizar una deconvolución de la banda principal de estos geles, (región comprendida entre 700-1300 cm^{-1}) obtenemos los resultados que se presentan en la Fig. V.102. Así mismo, la Tabla V.31 recoge los valores de las frecuencias y los porcentajes de áreas de las componentes asignadas a estos geles. El criterio seguido a la hora de realizar la deconvolución de la señal original en sus diferentes componentes, fue considerar las posibles fases que precipitan junto con al gel C-S-H. Para ello, se consideró las bandas observadas en los espectros de FTIR de los residuos insolubles obtenidos tras el ataque (de Taskashima) de todos los geles, tanto los geles control, como los de los geles a los que se les añadió álcalis, aluminio y sílice soluble de manera adicional.

Si centramos la atención en la Fig. V.102, y mas concretamente en las muestras control **C12** se observa que la deconvolución de la banda produce 5 componentes. Una primera componente hacia 816 cm^{-1} que correspondería con las vibraciones de tensión simétrica Si-O del gel C-S-H (unidades Q^1), una segunda componente hacia 864 cm^{-1} , que correspondería a la presencia de carbonatos en el gel, y una tercera componente que aparece hacia 971 cm^{-1} , que correspondería a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O del gel C-S-H (unidades Q^2). Finalmente las componentes 4 y 5 que aparecen hacia 1086 y 1145 cm^{-1} corresponderían respectivamente a las unidades Q^3 y Q^4 de un gel de sílice [14,26] (gel cuya precipitación se ha comprobado en el análisis del residuo insoluble tras el ataque de Takashima).

La primera evidencia que se observa es que las componentes asociadas a las muestras que contienen sodio y aluminio varían mucho con respecto a las componentes de la muestra control. Así la componente principal, que corresponde a la tensión asimétrica Si-O del gel C-S-H que aparece hacia 970 cm^{-1} en el gel control, sufre un ligero desplazamiento hacia valores de frecuencia menores (960 cm^{-1}). Simultáneamente se observa una disminución en el área de esta componente (Ver Tabla V.33). Se puede pensar que el desplazamiento que sufre esta señal se podría deber a la incorporación de aluminio por parte de gel C-S-H. La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} implica una reducción en el ángulo T-O-T por la menor fuerza de enlace (las uniones Al-O son mas largas que las Si-O) [73] y por lo tanto esto se traduciría en un desplazamiento de la señal hacia frecuencias mas bajas. También se observa en la Fig. V.102 que la componente correspondiente a las unidades Q^1 del gel C-S-H (componente que aparece hacia 816 cm^{-1} en el gel C12) desaparece en los geles C20 y C21.

En relación a la componente que aparece hacia 870 cm^{-1} , que correspondería a las vibraciones de deformación fuera del plano de los grupos C-O de los carbonatos, podemos observar que su área sufre un ligero incremento con la relación de Na/Si; sin embargo, si se compara el área de esta componente con la de los geles expuestos a diferentes concentraciones de álcalis sintetizados previamente (geles sin aluminio) estas son menores. La entrada de aluminio en la estructura del gel produce una disminución de la relación Ca/Si y según Ping Yu y colaboradores la intensidad de las bandas de los carbonatos incrementa con el aumento de la relación Ca/Si [14].

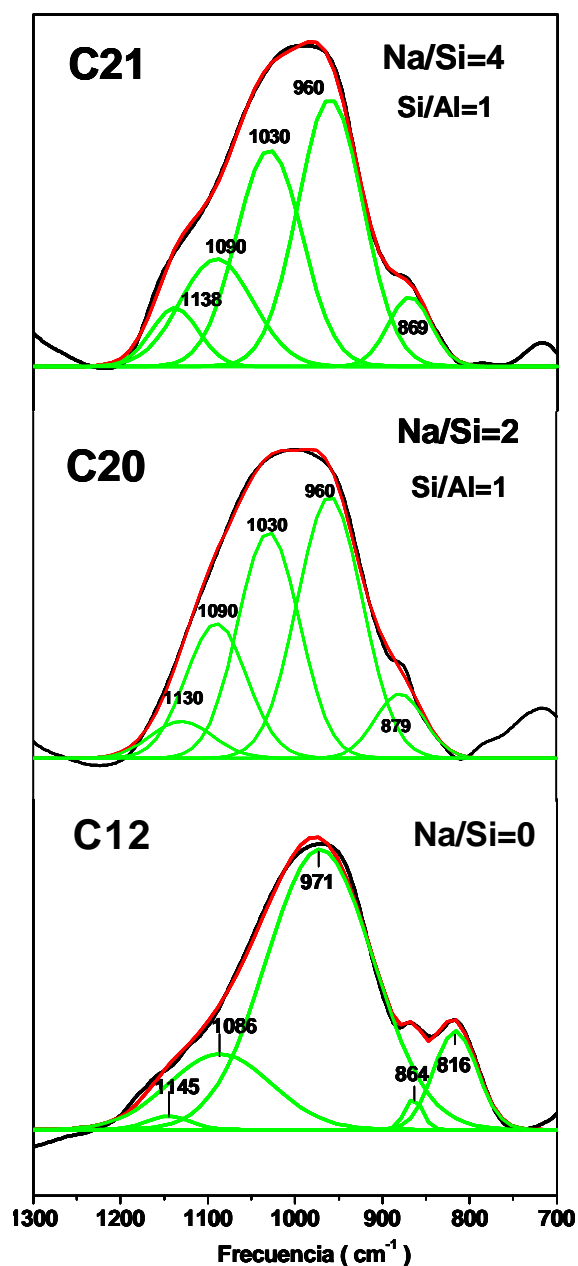


Tabla V.33. Frecuencia (cm^{-1}) y área (%) de las componentes deconvolutadas de los geles C13, C21, C22.

C12		C20		C21	
ν (cm^{-1})	Área (%)	ν (cm^{-1})	Área (%)	ν (cm^{-1})	Área (%)
1145	1.34	1130	5.01	1138	6.16
1086	18.10	1090	18.52	1090	17.17
--	--	1030	31.09	1030	31.40
971	69.40	960	38.22	960	38.63
864	1.26	879	7.13	869	6.62
816	9.90	--	--	--	--

Fig. V.102 Deconvolución de la banda T-O (región $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) de los geles C12, C20 y C21

Por otro lado también se observa en la Fig. V.100 la presencia de otras tres componentes, hacia 1130 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} . Las dos primeras componentes, corresponderían análogamente a unidades Q^4 y Q^3 de restos de un gel rico en sílice, también presente en el gel control C12 [14,26]. La última componente que aparece hacia $1025\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$, cubre un importante porcentaje de área de las componentes deconvolutadas. La asignación de esta banda a un aluminosilicato alcalino del tipo de la strätlingita también estaría sustentada por la presencia de esa misma banda en el residuo insoluble obtenido tras el ataque de Takashima aplicado a estos geles. Hay que recalcar que las asignaciones de las componentes supone un reto en la interpretación de las características estructurales de geles amorfos. En ausencia de datos confirmatorios sugerimos que la banda de 1030 cm^{-1} , que supone un importante porcentaje de área de las componentes deconvolutadas, se puede asignar a vibraciones de los enlace T-O (donde T es Al o Si) del la nueva fase formada, el silicoaluminato alcalino similar a la strätlingita

V.3.3.2.3 *Estudio por espectroscopia de transmisión electrónica (TEM/EDX)*

Con el fin de confirmar la formación de una nueva fase como consecuencia de la adición de sodio y aluminio a los geles C-S-H jóvenes se seleccionaron, para su estudio por TEM/EDX, uno de los geles con relación inicial Ca/Si = 1.9 (**C20**) y otro de relación Ca/Si = 1.2 (**C22**), ambos con relaciones iniciales Na/Si de 2 y Si/Al de 1.

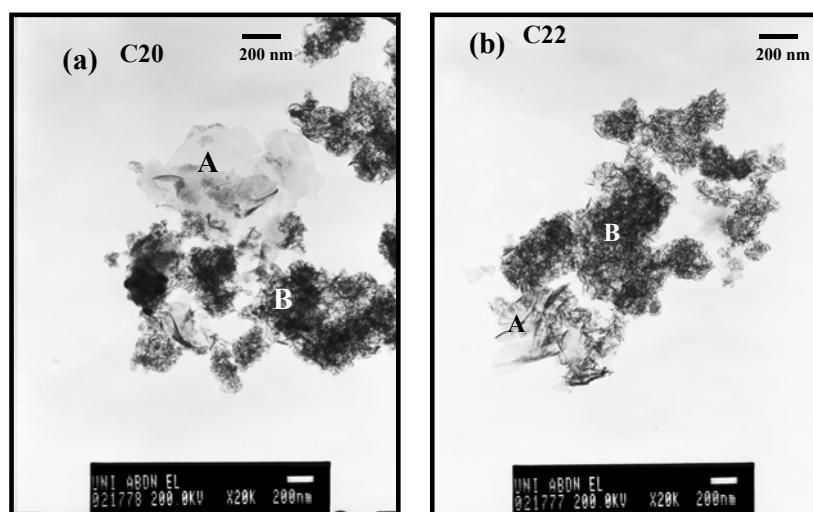


Fig. V.103 Micrografías de (a) gel **C20** observado a través de TEM (A: gel rico en aluminio; B: gel rico en silicio); (b) gel **C22** (A: gel rico el aluminio; B: gel rico en silicio)

En la Fig. V.103 (a) se muestra una micrografía correspondiente al gel **C20**. A través de este análisis se comprobó la existencia de dos fases diferentes. En el análisis por TEM se distinguen claramente dos zonas: una zona compuesta por placas claras, cuyo microanálisis reveló una composición química basada en calcio, aluminio y silicio, y una zona mas oscura, cuyo análisis coincide con el de un gel C-S-H que ha incorporado aluminio a su composición (denotado como gel C-(A)-S-H). No se detectó en ningún momento ni la presencia de nancocristales de portlandita (Ca(OH)_2) o carbonatos, ni de gibbsita (Al(OH)_3). Tampoco se detectó la presencia de sodio en esta muestra.

Con respecto al gel **C22** al igual que en el caso anterior se distinguieron dos tipos de morfologías diferentes (Ver Fig. V.103 (b)), una zona clara donde los componentes mayoritarios son el calcio y el aluminio, y una zona más oscura, donde predomina el el calcio y el silicio. En esta muestra tampoco se detecto la presencia de gibbsita ni portlandita. Por lo tanto la formación de esta nueva fase del tipo de la strätlingita ocurre tanto en los geles de relaciones Ca/Si iniciales de 1.2 como en los de 1.9.

En la Fig. V.104 (a) se representa la relación Al/Ca experimental frente a la relación experimental Si/Ca medidas en las múltiples zonas de las diferentes fases encontradas en el gel **C20**. La Fig. V.104 (b) muestra las mismas relaciones para el gel **C22**. Si centramos la atención en los análisis obtenidos para el gel **C20**, en la gráfica se distinguen básicamente dos grupos de composición; el grupo de puntos con relaciones $0.08 < \text{Al/Ca} < 0.32$ y $0.5 < \text{Si/Ca} < 0.7$ (círculo verde), que probablemente corresponda con un gel C-S-H que incorpore aluminio en su composición, como se discutirá mas adelante. La líneas de tendencia que se observan en la gráfica son indicativas de la relación existente entre el grado de sustitución del aluminio y la relación Ca/Si del gel, es decir, a medida que aumenta el grado de sustitución de aluminio, el contenido de Ca del gel se reduce. El segundo grupo de puntos pertenece al análisis de la fase cristalina (placas claras) presente en la Fig. V.104 (a); esta fase posee un contenido de aluminio considerablemente mayor que la primera ($0.6 < \text{Al/Ca} < 0.9$)(círculo rojo).

Si ahora centramos la atención en la Fig. V.104 (b) de nuevo se pueden distinguir dos zonas: un primer grupo de puntos que corresponderían a un gel rico en sílice y calcio (posiblemente un gel C-S-H, de mayor relación Si/Ca que el anterior, que incorpora aluminio en su composición, gel C-(A)-S-H) y un segundo grupo (Ver Fig. V.104 (b),

circulo verde), que correspondería a un gel rico en calcio y aluminio, muy probablemente un aluminosilicato cálcico con relaciones $0.75 < \text{Al}/\text{Ca} < 1$ y $0.3 < \text{Si}/\text{Ca} < 0.4$

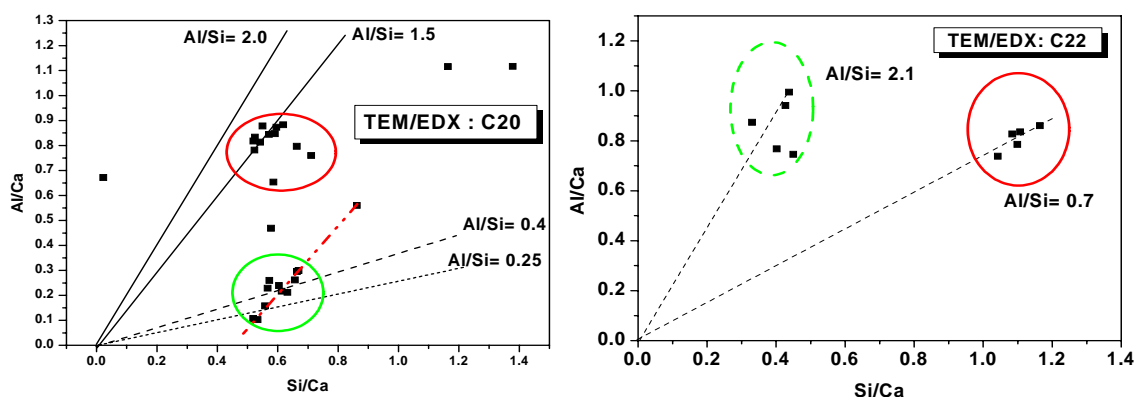


Fig. V.104 Datos de EDX (del análisis por TEM/EDX) de las muestras (a) gel C20; (b) C22. Relaciones Al/Ca y Si/Ca experimentales medidas en diferentes zonas de las diferentes fases que presenta el gel.

Si representamos en un diagrama ternario los porcentajes de los elementos que constituyen los geles C12, C13 (muestras control), C20 y C22 (Ver Fig. V.105), se observa que efectivamente la composición química varía mucho de las muestras control, a los geles con álcalis y aluminio adicional. Los geles control se sitúan a lo largo de la línea Ca/Si. También se detectan dos grupos de geles (en la zona interna del diagrama): geles C-(A)-S-H y geles de silicoaluminato cálcico con una composición próxima a la Strätlingita.

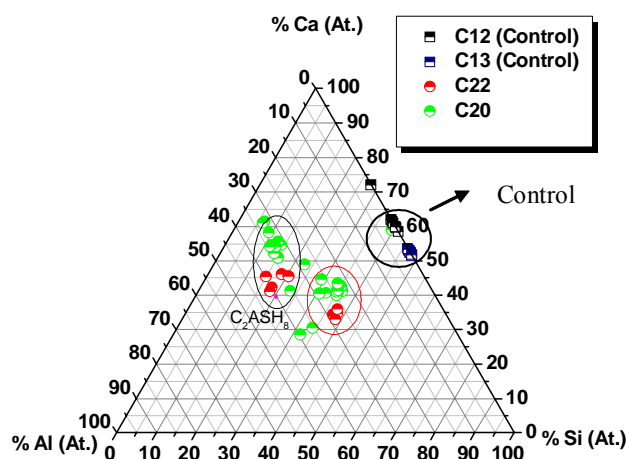


Fig. V.105 Diagrama ternario de la composición química de los geles C12, C13, C20 y C22

V 3.3.2.4 *Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)*

Finalmente los cambios nanoestructurales que origina la adición de álcalis y aluminio en los geles C-S-H durante las primeras etapas de reacción, fueron analizados por NMR. Las muestras seleccionadas para su estudio por NMR fueron los geles con relaciones iniciales $\text{Ca/Si} = 1.9$. Los núcleos analizados fueron, ^{29}Si , ^{27}Al y ^{23}Na . La Fig. V.106 (a) muestra los espectros de ^{29}Si correspondientes a los geles **C12** (control) y **C20** y **C21** (con álcalis y aluminio). En la Fig. 106 (b) se muestran los espectros de ^{27}Al correspondientes a los geles C20 y C21. Así mismo en la Fig. V.107 se muestran los espectros deconvolutados de ^{29}Si de estos geles.

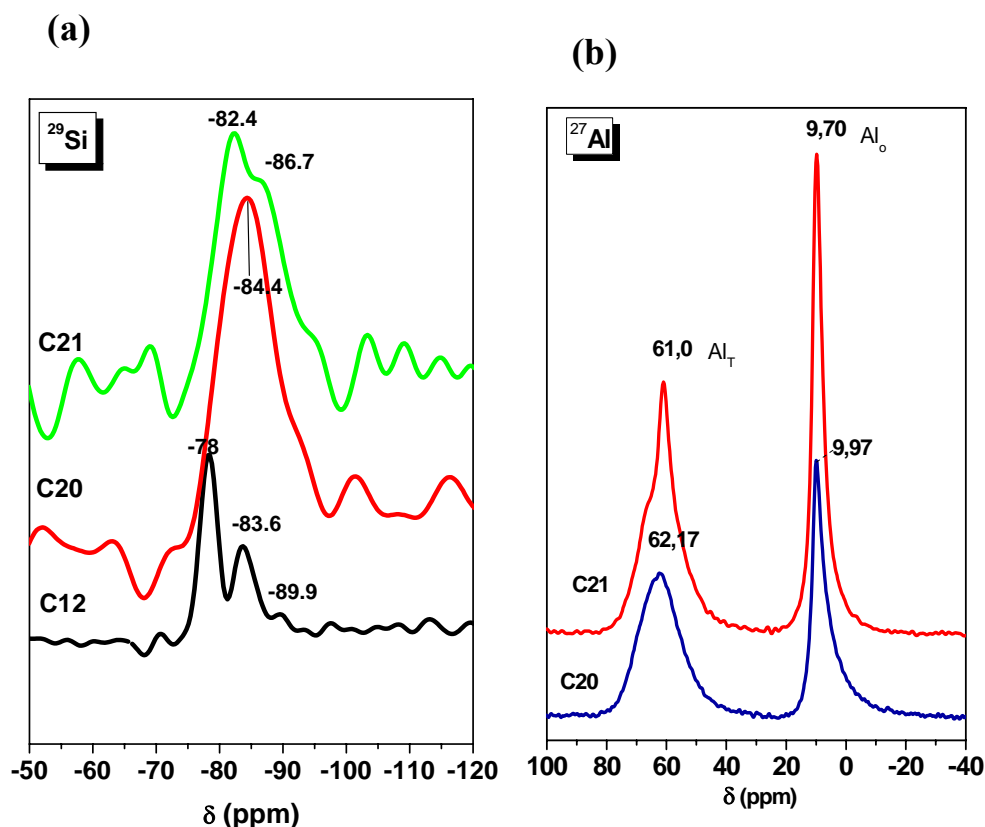


Fig. V. 106 (a) Espectros de ^{29}Si de los geles C12 (control), C20 y C21; **(b)** Espectro de ^{27}Al de los geles C20 y C21

Los espectros correspondientes al ^{29}Si de los geles con álcalis y aluminio (Ver Fig. V.106 (a)) difieren mucho del espectro característico de un gel C-S-H. En este caso presenta una señal ancha y asimétrica hacia -84.4 ppm (C20) y hacia -82.4 ppm (C21). Esta señal podría asociarse con unidades Q^2 pero también con unidades Q^3 (nAl) (la

sustitución de Si por Al produce un desplazamiento de la señal hacia valores mas positivos [3,73,74]). No obstante la anchura de la señal junto con la complejidad del sistema nos induce a pensar que en realidad tan ancha señal podría ser estar constituida por diferentes componentes.

Si se realiza, mediante la ayuda de un programa informático¹¹, una deconvolución de estas señales, se observa la aparición de una serie de componentes contenidas en la curva envolvente (Ver Fig. V.107), cuya interpretación es complicada. Si nos centramos mas concretamente en uno de los espectros deconvolutados, el correspondiente al gel **C20**, de acuerdo con la bibliografía [27,47] los tres primeros picos (a -78.9, -82.0 y -85.0 ppm) podrían corresponder respectivamente con unidades Q^1 , $Q^2(1Al)$ y Q^2 de un gel C-S-H que incorpore aluminio en su composición. De igual manera, de acuerdo con los trabajos de Kwan y colaboradores [46], los cuatro últimos picos (a -82, -85, -88 y -92.7 ppm) podrían corresponder respectivamente con unidades $Q^2(2Al)$, $Q^2(1Al)$, Q^2 , y $Q^3(2Al)$, de un aluminosilicato cálcico, del tipo de la strätlingita. Estas interpretaciones no entran en conflicto con la presencia de ambas fases en la muestra. Por otro lado, el resto de las componentes que aparecen en la zona de -100 a -120 ppm corresponderían con unidades Q^4 las cuales pueden asociarse con la presencia de un gel rico en silicio o un gel de aluminosilicato. Para el caso del gel C21 se podría realizar una interpretación de las componentes análoga al caso anterior.

Con respecto al espectro de ^{27}Al -NMR de las muestras **C20**, y **C21** ambos casos presentan dos picos bien definidos hacia $+62.0 \pm 1$ y $+9.80 \pm 0.3$ ppm (Ver Fig. V.106 (b)). Estas señales son asignadas respectivamente al Al_T (Aluminio tetraédrico, estructuras planas) y Al_o (Aluminio octaédrico) [3]. Según la bibliografía [71] el aluminio tetraédrico puede entrar en la estructura del gel sustituyendo al silicio en posiciones puente (Q^2L) y en posiciones no puente (Q^2) y el aluminio octaédrico podría corresponder al Al^{3+} substituyendo al Ca^{2+} en la lámina central de la estructura del gel C-S-H, siendo la primera posibilidad la mas probable. Sin embargo debemos considerar que el aluminio octaédrico también se encuentra en múltiples compuestos que incluyen aluminio en su composición. Así por ejemplo, el aluminio en la strätlingita presenta ambas coordinaciones, tetraédrica y octaédrica [45,47,77]. Estos datos corroboran los

¹¹ Programa empleado en la deconvolución de los espectros de NMR; DMFIT

resultados obtenidos por XRD y TEM /EDX así como la asignación realizada en la deconcolución de los espectros de ^{29}Si por lo que se podría justificar la presencia de un nuevo compuesto probablemente un silicoaluminato cálcico con este tipo de unidades.

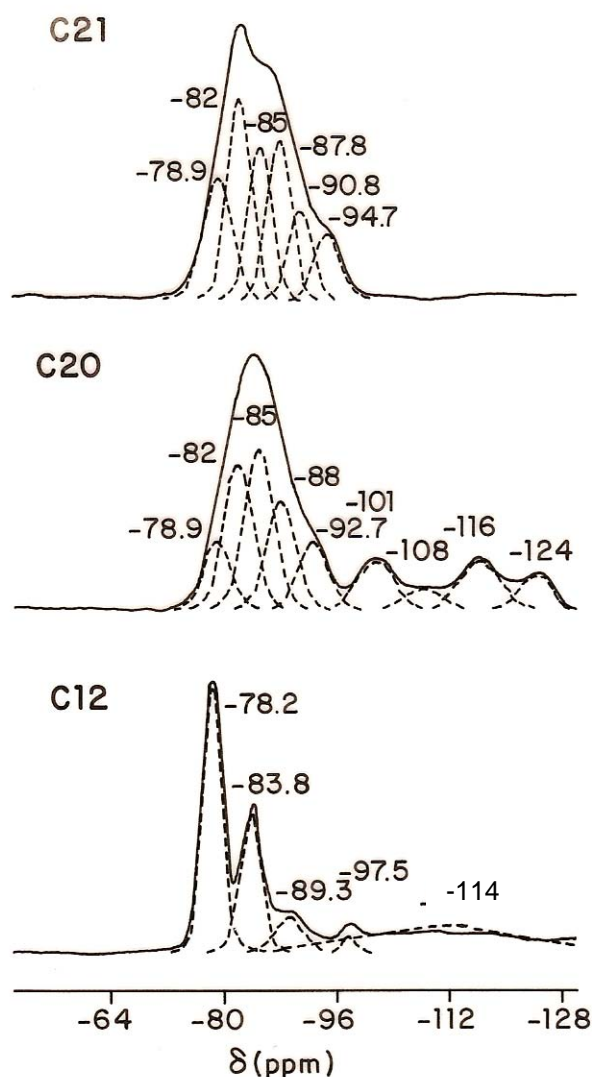


Fig. V. 107 Espectros deconvolutados de ^{29}Si de los geles C12 (control) , C20 y C22

Con respecto al los espectros de ^{23}Na -NMR, la Fig. V.108 muestra los espectros correspondientes a los geles C21 y C22. En ambos casos se observa la presencia de una señal ancha y poco definida hacia -5.5 ppm, señal que de acuerdo con la bibliografía [72] podría corresponder con el sodio dentro de la estructura del gel. Sin embargo la escasa intensidad de esta señal es probablemente indicativa de que la cantidad de estos cationes en la muestra es escasa. No obstante la presencia de sodio podría estar

justificada para compensar el déficit de carga que se produce por la sustitución de silicio por aluminio [3].

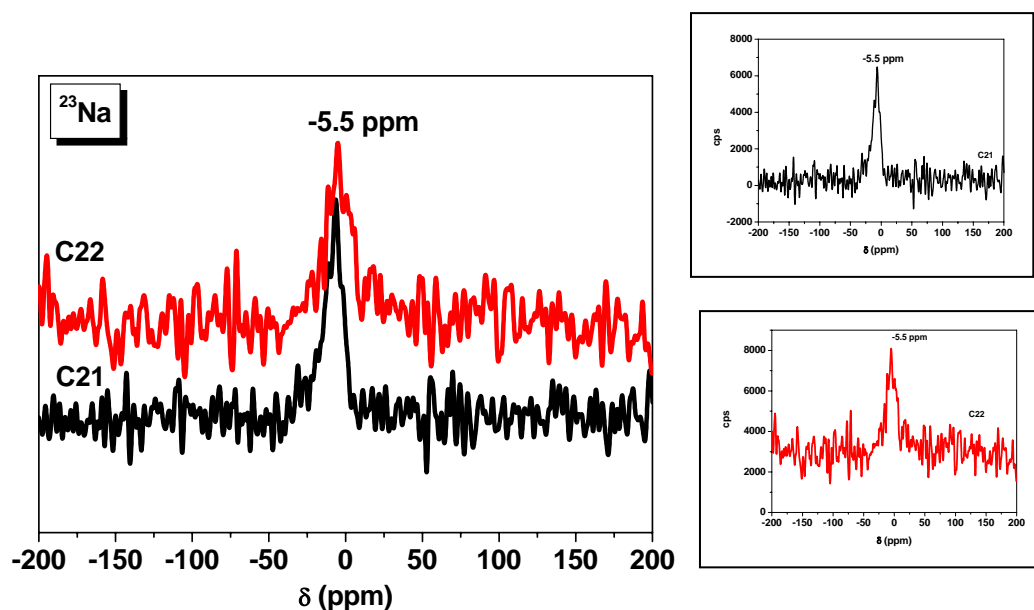


Fig. V.108 Espectros de ^{23}Na -NMR de los geles C21 y C22

En resumen, a través de las diferentes técnicas aplicadas en el estudio del efecto de la adición de álcalis y aluminio en la estructura de los geles C-S-H se observan los cambios significativos durante las primeras etapas de reacción. Los espectros de XRD confirman la presencia de una nueva fase en los geles C21 y C22, con una serie de picos situados a un $2\theta = 21.15, 31.11, 36.10$ y 38.03° . La presencia de estos picos es consistente con la existencia de la strätlingita (JCPDS-80-1579). Pero los análisis realizados a través del microscopio electrónico ($0.6 < \text{Al}/\text{Ca} < 0.9$ y $0.52 < \text{Si}/\text{Ca} < 0.64$) indican una composición ligeramente enriquecida en silicio con respecto a la strätlingita estequiométrica (C_2ASH_8 ; $\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}$ (molar) = 2:2:1). De hecho, la composición rica en silicio sugiere la posibilidad de una disolución sólida entre la strätlingita y el gel C-(A)-S-H.

Algo similar ocurre con los geles de relación Ca/Si iniciales = 1.2 a través de XRD se confirma la presencia de una serie de picos junto con el gel C-S-H, picos que corresponden a un aluminosilicato cálcico hidratado del mismo tipo que el anterior, la

strätlingita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, JCPDS-19-0210) donde las relaciones experimentales medidas por EDX, si bien no alcanzan las idealmente estequiométricas, están próximas a ellas ($0.76 < \text{Al}/\text{Ca} < 0.99$ y $0.40 < \text{Si}/\text{Ca} < 0.45$)

A través del estudio por FTIR también se observan cambios significativos durante las primeras etapas de reacción. Se puede observar claramente que la aparición de bandas (en la región entre $500\text{-}580\text{ cm}^{-1}$), que no aparecen en la muestra control, son un rasgo inequívoco de la formación de fases conteniendo enlaces Si-O-Al [24,45]. Con respecto a la banda principal, correspondiente a vibraciones de tensión asimétrica Si-O de las unidades Q^2 del gel C-S-H se observa que esta sufre un desplazamiento hacia valores de frecuencia mayores. De nuevo se pone de manifiesto que el papel que juega el pH es determinante no solo en la formación de fases si no también en el grado de polimerización de las mismas [14, 22]. Con la adición de aluminio (en forma de nitrato de aluminio) el valor del pH de los geles disminuye, lo que condiciona la formación de geles más ricos en silicio y de fases mas polimerizadas.

En definitiva, los resultados hasta aquí obtenidos muestran que la adición simultanea de álcalis y aluminio puede alterar tanto la composición como la estructura del gel C-S-H en periodos muy cortos de reacción (72 horas). Resultados similares fueron obtenidos por otros autores, pero en geles mas maduros. Así, Kwan y colaboradores estudiaron el efecto que tiene la sustitución de aluminio en la estructura de silicatos cálcicos hidratados tras prolongados periodos de tiempo (1 año), encontrando que con la sustitución de un 10 -20 % de aluminio, varias fases pueden coexistir en el medio de reacción: el gel C-S-H, un gel de sílice y un aluminosilicato alcalino del tipo de la strätlingita [46]. Sun y colaboradores también detectan la aparición de esta fase, cuando incorporan un 30 % de aluminio, en geles C-S-H tipo I, después de 4 meses [47]. La precipitación de aluminosilicatos cálcicos hidratados, del tipo de la strätlingita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) está comúnmente asociada a la hidratación de cementos que contienen escorias o cementos enriquecidos con alúmina [46,74,77]. La coexistencia del gel C-S-H con otras fases sólidas como geles de sílice o silicoaluminatos alcalinos del tipo de la strätlingita, tras la adición de altas concentraciones de alúmina, hace por lo tanto pensar que en nuestro caso particular, parte de este Al entra en la estructura del gel C-S-H y otra parte pasa a formar parte de una nueva fase que precipita como

consecuencia de la coexistencia en el medio de sílice, calcio y aluminio. Este hecho, junto con la posible identificación de una disolución sólida entre el gel C-(A)-S-H y la strätlingita son importantes observaciones que subrayan la importancia de las primeras etapas de reacción en los sistemas cementantes a la hora de definir el desarrollo de las diferentes fases en el medio, siendo de especial importancia en la potencial aplicación de los sistemas híbridos “cemento Pórtland-aluminosilicatos” activados alcalinamente.

V.3.3.3 Efecto de la adición simultanea de álcalis, aluminio y sílice soluble a los geles C-S-H

Finalmente se analizó el efecto de la incorporación simultánea de álcalis, aluminio y sílice soluble en forma de silicato sódico (“*waterglass*”) tanto en la composición química como en la estructura de los geles C-S-H.

Al igual que en los casos anteriores la incorporación simultánea de álcalis, aluminio y *waterglass*, se llevó a cabo sobre los geles C-S-H (C12 y C13) previamente sintetizados. Las condiciones de elaboración de estos geles aparecen en la Tabla 7 (Geles del **C24** al **C27**). Se empleó una disolución de NaOH 8 M, como fuente de álcalis, una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.4 M como fuente de aluminio y una disolución de *waterglass* ($\rho = 1.3\text{-}1.4$ mg/ml) como fuente de sílice soluble. El proceso de mezcla de los geles C-S-H con estas disoluciones, al igual que en los casos anteriores, se llevó a cabo en el interior de una *AtmosBag®* bajo atmósfera controlada de nitrógeno. Los volúmenes empleados de estas disoluciones (Ver Tabla V.7) se añadían sobre los geles C-S-H ya sintetizados de manera que se mantenía fija la relación $\text{Si}/\text{Al}=2$ y se modificaba la relación Na/Si de 2 a 4, considerando únicamente el sodio añadido adicionalmente como NaOH 8M. Tras 72 horas de la adición de estos compuestos, los geles se filtraron en un embudo Büchner (bajo atmósfera de N_2) y posteriormente fueron secados a vacío en un desecador. Finalmente fueron analizados por XRD, FTIR, TEM/EDX y NMR.

V 3.3.3.1 *Estudio por difracción de rayos X (XRD)*

La Fig. V.109 (a) muestra los difractogramas para las muestras de relación inicial Ca/Si de 1.9, tanto para la muestra control (**C12**) como para la muestras objetos de estudio, geles C24 y C25, con unas relaciones iniciales Si/Al de 2 y Na/Si de 2 y 4 respectivamente. La Fig. V.109 (b) muestra, así mismo los difractogramas correspondientes a los geles con relaciones Ca/Si iniciales menores, de 1.2 (geles **C13**, **C26** y **C27**).

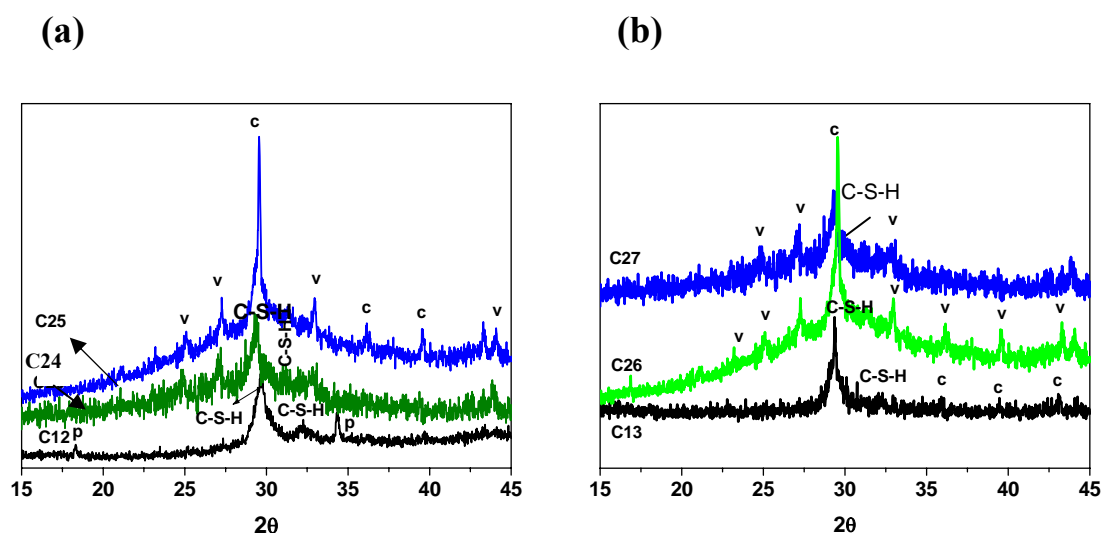


Fig. V.109 Difractogramas de los geles (a) C12 (control), C24 y C25 (Ca/Si 1.9); (b) C13 (control, C26 y C27) (**Leyenda:** v: vaterita; c: calcita; C-S-H: gel C-S-H)

La respuesta que experimentan ambos geles (los de relación Ca/Si inicial de 1.2 y 1.9) tras la adición de álcalis, aluminio y sílice soluble, es similar. Los difractogramas experimentan importantes cambios con la adición de estos elementos en las primeras etapas de reacción. Si se centra la atención en la Fig. V.109 (a) y mas concretamamente en los difractogramas correspondientes a los geles C24 y C25 se observa la presencia junto con el gel C-S-H de un halo entre un $2\theta = 25-36^\circ$, indicativo de una fase amorfa, que podría corresponder con un nuevo gel rico en silicio o bien con la sílice soluble que añadimos en forma de silicato sódico. Se observa también la presencia de picos correspondientes a la vaterita y carbonatos. Los geles análogos con una relación Ca/Si inicial de 1.2 (C26 y C27), también muestra cambios significativos con respecto a la muestra control, en este caso de nuevo junto con los picos correspondientes al gel C-S-

H se detecta el mismo halo indicativo de un fase amorfa en el mismo rango de 2θ (Ver Fig. V.109 (b)). Para el caso del difractograma correspondiente al gel C26, la representación de este halo es mucho mayor, incluso llegando a solapar con las fases que corresponderían al gel C-S-H.

V.3.3.3.2 *Estudio por espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)*

El efecto de la incorporación de sodio, aluminio y sílice soluble en la estructura de los geles C-S-H fue también analizado por FTIR. La Fig. V.110 (a) muestra los espectros correspondientes a los geles con relación inicial Ca/Si =1.9 y la Fig. V.110 (b) los espectros de los geles con relación inicial Ca/Si = 1.2.

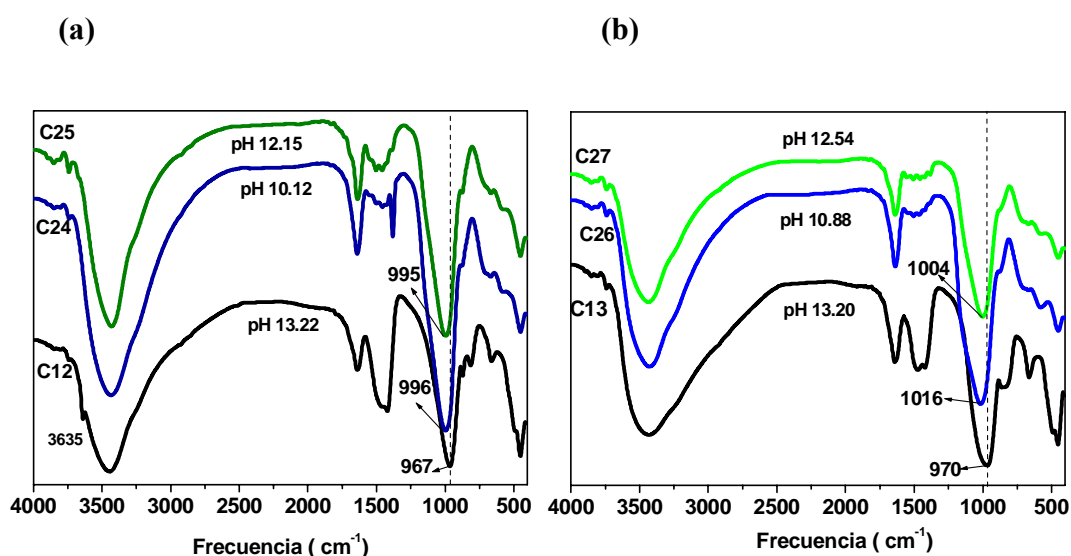


Fig. V.110 Efecto de la adición de sodio, aluminio y sílice soluble. Espectros de FTIR (a) Geles C12 (control), C24 y C25 ((Ca/Si)_i 1.9); (b) Geles C13 (control), C26 y C27 ((Ca/Si)_i 1.2)

En ambos casos los espectros de FTIR varían al adicionar estos elementos, con respecto a los espectros geles control. La banda principal, correspondiente a vibraciones de tensión asimétrica Si-O del gel C-S-H sufre un notable desplazamiento hacia valores superiores, siendo este desplazamiento más significativo en los geles de menor relación Ca/Si (Geles C26 y C27, Ver Fig. V.110 (b)). Además la forma de la banda experimenta ligeros cambios: se hace más ancha y redondeada. Estos cambios inducen a pensar la formación de una fase rica en silicio o un enriquecimiento en silicio por

parte del gel C-S-H. De nuevo al añadir el aluminio como nitrato de aluminio debemos considerar que el pH del medio decrece favoreciendo la formación de geles más ricos en silicio [14,23], factor que estaría más acentuado en los geles C24 y C26, donde los valores de pH descienden a 10.12 y 10.88 respectivamente (recordamos que en los geles control el pH de síntesis se encontraba en torno a 13).

Otros cambios significativos son también observables en los espectros; la banda típica de deformaciones Si-O-Si hacia 670 cm^{-1} (característica de los geles C-S-H) prácticamente desaparece y sin embargo se detecta una nueva banda hacia 580 cm^{-1} , característica de vibraciones de deformación Si-O-Al. De hecho los espectros de FTIR obtenidos en este caso son bastante similares a los obtenidos con la adición simultánea de álcalis y aluminio (sin incorporar sílice soluble al sistema); sin embargo, la posición de la banda principal hacia valores superiores con respecto a los anteriores induce a pensar que el contenido en silicio de estos geles es mayor.

En la Fig. V.110 (a) también se observa como el pico que aparece a 3630 cm^{-1} , correspondiente a la portlandita (gel C12) desaparece con la adición de estos cationes. Como hemos mencionado anteriormente la desaparición de esta banda puede tener varios motivos como son la carbonatación de la portlandita. Pero la escasa presencia de carbonatos en los espectros FTIR, hace pensar que debido a la existencia de sílice soluble en el medio y el elevado contenido alcalino del mismo se podría producir reacción entre la portlandita y dicha sílice soluble para formar más gel C-S-H o incluso la reacción de estos compuestos con el aluminio para formar una silicoaluminato alcalino, del tipo gel (N,C)-A-S-H*.

V 3.3.3.2.1 Ataques químicos selectivos. Ataque de Takashima

A través del ataque con la mezcla de metanol / ácido salicílico (*ataque de Takashima* [42-43]) se observa que junto con el gel C-S-H control (tanto para la relación inicial Ca/Si 1.2 como para la relación Ca/Si de 1.9) precipita una pequeña cantidad de un gel rico en sílice. De la misma manera a los geles C-S-H a los que se les ha incorporado sodio, sílice y alúmina, se les realizó un ataque selectivo empleando la mezcla de metanol /ac. salicílico, y se analizaron los residuos insolubles a través de FTIR. A modo de ejemplo en la Fig. V.111 se presentan los espectros de FTIR de los geles

control (*C12 y C13*) y de los geles con sodio, sílice y alúmina (*C25 y C27*). En líneas generales se observó que todos los espectros de FTIR de los residuos eran similares; los residuos insolubles estaban constituidos por una mezcla de carbonatos y un gel rico en silicio.

Como se puede observar en la Fig. V.111 los espectros de FTIR, correspondientes a los residuos insolubles obtenidos tras el ataque de las *muestras control*, presentan una banda principal aguda e intensa hacia 1080 cm^{-1} , banda característica de vibraciones de tensión Si-O de un gel rico en sílice. En el caso de los espectros de FTIR de los residuos insoluble de los geles a los que se les ha añadió álcalis, aluminio y sílice soluble (*C25 y C27*), estos muestran una banda principal intensa y redondeada desplazada hacia valores de frecuencia menores que la que se obtiene en las muestras control, lo que hace sospechar la presencia de aluminio en los residuos de estos geles (la entrada de aluminio en los geles produce un desplazamiento de la señal hacia valores de frecuencia menores). La presencia de bandas en la región de $580\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ (típicas de vibraciones de deformación Si-O-Al) confirman la presencia de un gel que incorpora aluminio en su composición y que no es susceptible al ataque de la mezcla metanol/ácido salicílico. En el caso de los geles control, como hemos visto anteriormente, junto con el gel C-S-H precipita un gel rico en sílice, sin embargo con la adición simultanea de álcalis, aluminio y sílice soluble parece que se forma una nueva fase, un silicoaluminato no susceptible a este tipo de ataque químico.

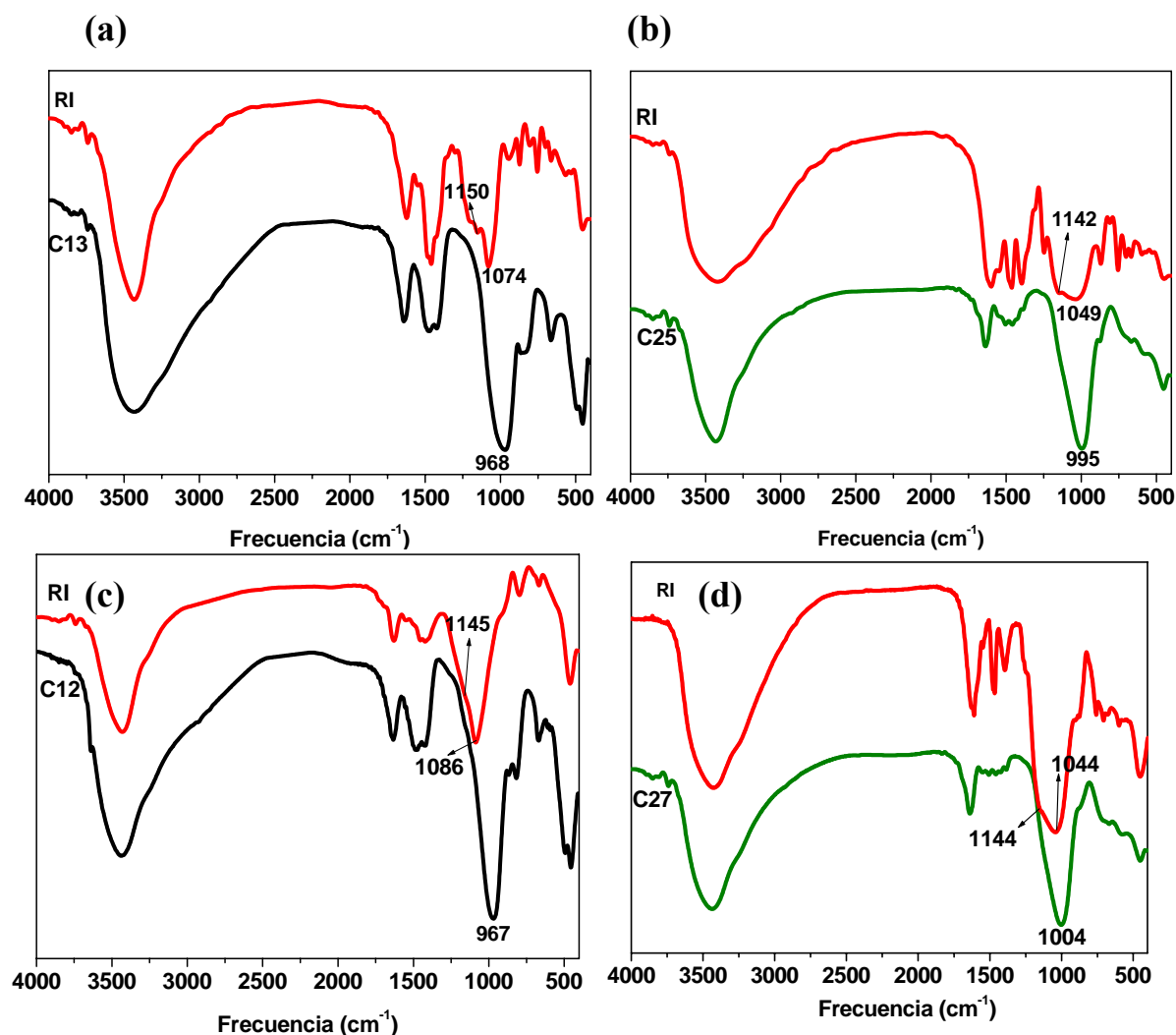


Fig. V.111 Espectros de FTIR de los geles originales y los residuos insolubles (RI) tras el ataque de los geles (a) C12 (Control); (b) C25 (C-S-H+Si+Na+Al) ; (c) C13 (Control) ; (d) C27 (C-S-H+Si+Na+Al)

Si retomamos los espectros de FTIR de la Fig. V. 110, y procedemos al igual que con los geles anteriores, a realizar una deconvolución de su banda principal (región comprendida entre $700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), se observa que esta está constituida por una mezcla de diferentes componentes. En la Fig. V.112 se presentan los resultados de dicha deconvolución tanto para los geles de relación Ca/Si 1.9 (Fig. V.112 (a)) como en los geles de relación Ca/Si de 1.2 (Fig. V.112 (b)). Así mismo, la Tabla V.34 recoge los valores de las áreas y los de las frecuencias a las que aparecen las componentes asignadas a estas bandas deconvolutadas. De nuevo al igual que en los geles anteriores

(efecto de la adición de álcalis y aluminio), el criterio seguido para realizar la deconvolución de la señal original en sus diferentes componentes, fue considerar las posibles fases que precipitan junto con el gel C-S-H. Para ello se tomaron en consideración los resultados de FTIR obtenidos tras el ataque de Taskashima de todos los geles.

Si centramos la atención en la Fig. V.112, y mas concretamente en las muestras control **C12** y **C13** se observa que en ambos casos la deconvolución de la banda produce 5 componentes que se podrían asignar, de manera análoga a los espectros deconvolutados de FTIR de la Fig. V.102; La componente de 820 cm^{-1} corresponde a vibraciones de tensión simétrica Si-O del gel C-S-H (unidades Q^1), la componente de 860 cm^{-1} a los carbonatos en el gel, la componente de 970 cm^{-1} a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O del gel C-S-H (unidades Q^2) y las componentes que aparecen hacia 1075 y 1150 cm^{-1} a unidades Q^3 y Q^4 de un gel de sílice [14,26] (gel cuya precipitación se ha comprobado en el análisis del residuo insoluble tras el ataque de Takashima, Ver Fig. V.111 (a) y (c)). La frecuencia a la que aparece cada componente deconvolutada es prácticamente la misma en el gel de relación inicial Ca/Si 1.9 (**C12**), como en el gel con relación inicial Ca/Si de 1.9 (**C13**). El área de cada señal deconvolutada es también muy similar en ambos geles (Ver Tabla V.35), si bien para el caso de los geles de menor relación Ca/Si el área correspondiente a la componente de 1074 cm^{-1} del gel rico en silicio es ligeramente mayor.

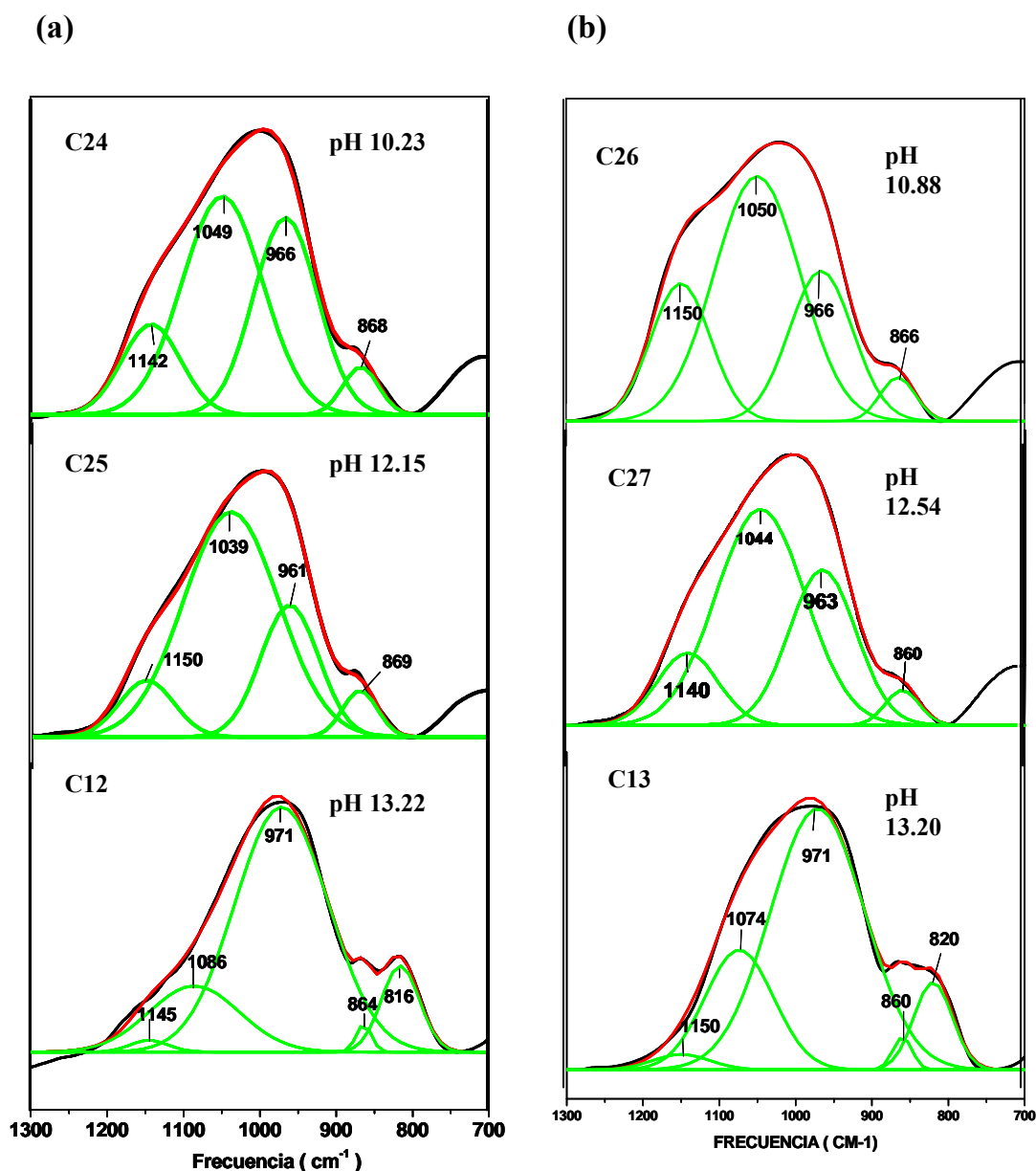


Fig. V.112 Deconvolución de la banda de vibración de tensión asimétrica Si-O de los espectros de los geles C-S-H **(a)** Geles con relaciones Ca/Si 1.9; **C12** (control), **C24** (Si/Al)=2; (Na/Si)=2) y **C25** (Si/Al)=2; (Na/Si)=4) ; **(b)** Geles con relaciones Ca/Si 1.2 ; **C13** (control), **C26** ((Si/Al)=2; (Na/Si)=2) y **C27** ((Si/Al)=2; (Na/Si)=4))

Tabla V.34 Valores de las frecuencias (cm^{-1}) y las áreas (%) de las componentes deconvolutadas

C12 (pH 12.45)		C13 (pH 13.22)		C25 (pH 12.15)		C24 (pH 10.12)		C27 (pH 12.54)		C26 (pH 10.88)	
v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)	v (cm^{-1})	Área (%)
816	9.93	820	8.94	-	-	-	-	-	-	-	-
864	1.26	860	1.64	869	4.78	868	4.56	860	3.40	866	3.80
971	69.42	971	62.57	961	22.69	966	33.79	963	29.51	966	23.71
-	-	-	-	1039	63.45	1049	47.36	1044	54.66	1050	52.16
1086	18.02	1074	21.8	-	-	-	-	-	-	-	-
1145	1.35	1150	2.3	1150	9.06	1142	14.02	1140	12.41	1150	20.31

Cuando los geles C-S-H se mezclan con sodio, sílice soluble y aluminio la forma del espectro varia considerablemente. La deconvolución de la señal original origina solo 4 componentes (la muestra control presentaba 5). La componente que correspondería a las unidades Q^1 del gel C-S-H original desaparece (señal de tensión simétrica Si-O hacia 810 cm^{-1}). También se observa que la frecuencia a la que aparece la componente que corresponde a las unidades Q^2 del gel C-S-H control (componente de 970 cm^{-1}) se desplaza hacia valores inferiores ($966\text{-}961 \text{ cm}^{-1}$), desplazamiento que podría estar justificado por la entrada de aluminio en el gel C-S-H.

Por otro lado se observa que aparece una nueva componente (con gran porcentaje de área con respecto a las demás componentes) en el intervalo de $1039\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$. Es probable que esta componente se deba a la precipitación de un gel muy rico en silicio que incorpore los diferentes cationes presentes en el medio (aluminio, calcio y sodio).

Finalmente, con respecto a las componenetas que aparecen en torno a 1075 y 1150 cm^{-1} en la muestra control, correspondientes a unidades Q^3 y Q^4 de un gel de sílice, la señal correspondiente a las unidades Q^4 (que aparece en torno a los 1150 cm^{-1}) aparecen en todos los geles deconvolutados y la de 1075 cm^{-1} probablemente se encuentre solapada con la nueva componente que aparece en torno a $1040\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la nueva fase rica en sílice que precipita junto al gel C-S-H. Todo parece indicar que junto con el gel C-S-H precipita una nueva fase rica en silicio no susceptible al ataque de Takashima.

V 3.3.3.3 *Estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM/EDX)*

El efecto de la adición simultánea de álcalis, aluminio y sílice soluble en la composición química de los geles, a primeras edades de reacción también fue analizado por TEM/EDX. Las muestras seleccionadas fueron los geles C25 y C27, por ser a los que se les añadió estos cationes en mayor proporción.

En relación a la morfología, no se observaron diferencias significativas entre los geles control (geles C12 y C13) y las muestras con álcalis, aluminio y sílice soluble adicional, sin embargo si se detectaron cambios composicionales. En la Ver Fig. V.113 (a) se presenta un diagrama ternario con los porcentajes de los diferentes elementos que constituyen estos dos geles (C25 y C27), junto con las muestras control.

Para el caso de la muestra **C25** (donde la relación Ca/Si inicial fue de 1.9) el análisis por TEM/EDX reveló la presencia de un único gel muy rico en sílice y que incorporaba aluminio, calcio y una pequeña cantidad de sodio en su composición (gel (N,C)-A-S-H)*. Sin embargo, para el caso de la muestra **C27**, donde las relaciones Ca/Si de partida eran menores (1.2) se observaron dos tipos de geles diferentes (Ver Fig. 113 (b)); uno rico en sílice composicionalmente muy similar al formado en el caso anterior (gel (N,C)-A-S-H*) (Ver Fig. V.113 (b)) y otro gel con una composición que varia en los rangos $1.14 < \text{Ca/Si} < 1.66$ y $0.8 < \text{Si/Al} < 1.3$, donde también se observa la presencia de álcalis pero en relación mucho menor que en los geles anteriores.

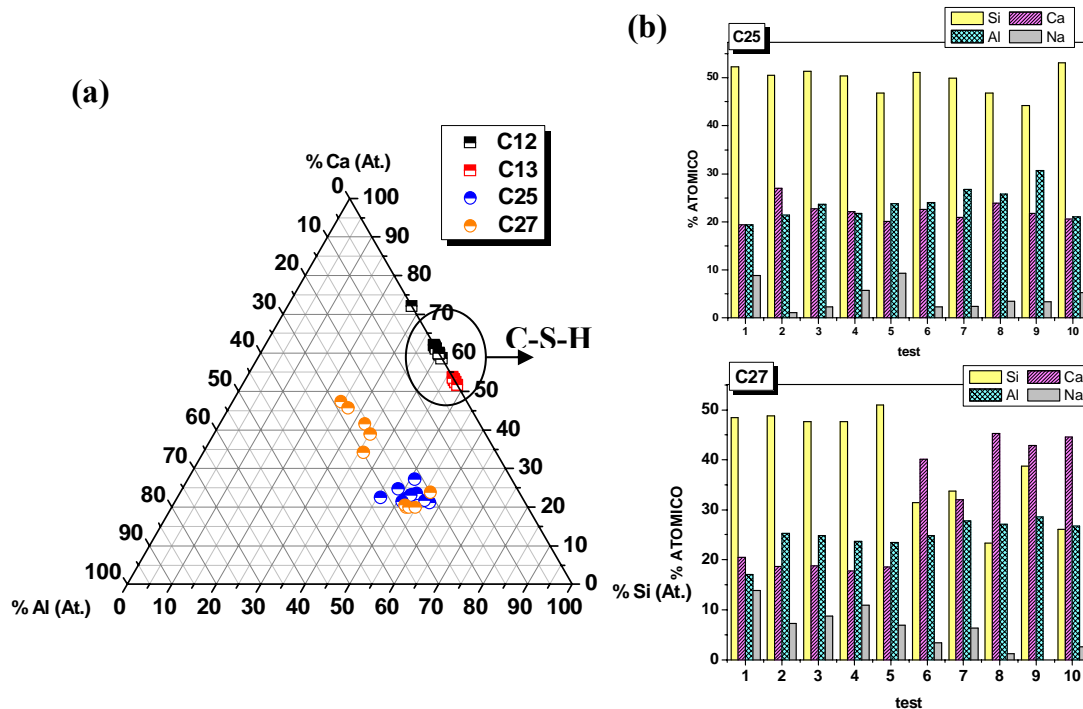


Fig. V.113 (a) Representación en un diagrama ternario de los porcentajes de los elementos que constituyen los geles C25 y C27 **(b)** % Atómico de todos los elementos que constituyen los geles C25 y C27

La adición de sílice soluble en forma de Na_2SiO_3 , aluminio y álcalis parece provocar en los geles C-S-H frescos dos efectos;

- La inclusión de aluminio en el gel C-S-H para formar geles tipo C-(A)-S-H con relaciones $2 < \text{Ca}/\text{Si} < 1$ y $1 < \text{Si}/\text{Al} < 1.16$, similares a los observados en el apartado anterior. A medida que se introduce el aluminio en el gel, la relación Ca/Si disminuye con respecto a la relación Ca/Si medida en las muestras control. En estos geles, que presentan estructuras lineales o planas, también se detecta un pequeño porcentaje de sodio, sodio que se encuentra compensando las cargas que queda tras la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} .
- La formación de una nueva fase, denotada como gel (N,C)-A-S-H*, gel que probablemente se forme por reacción entre la sílice soluble, la portlandita y los cationes aluminio del medio. Este gel observado presenta relaciones medias $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{exp}} = 2.12$; $(\text{Ca}/\text{Si})_{\text{exp}} = 0.45$.

En definitiva, la incorporación de sílice soluble al sistema condiciona en gran medida el tipo de gel formado. Si representamos en un diagrama ternario las composiciones químicas de los geles obtenidos tras la adición simultánea de sílice, álcalis y aluminio a los geles C-S-H y las de los geles obtenidos en el apartado anterior (sin sílice soluble) se observa claramente que los productos muestran rangos de composición química diferentes (Ver Fig. V.114). La adición de sílice soluble al sistema produce un desplazamiento en la composición química hacia la zona del diagrama mas rica en silicio (zona 1), los geles sin sílice soluble se sitúan en la zona 3 del diagrama (Ver Fig. V.114).

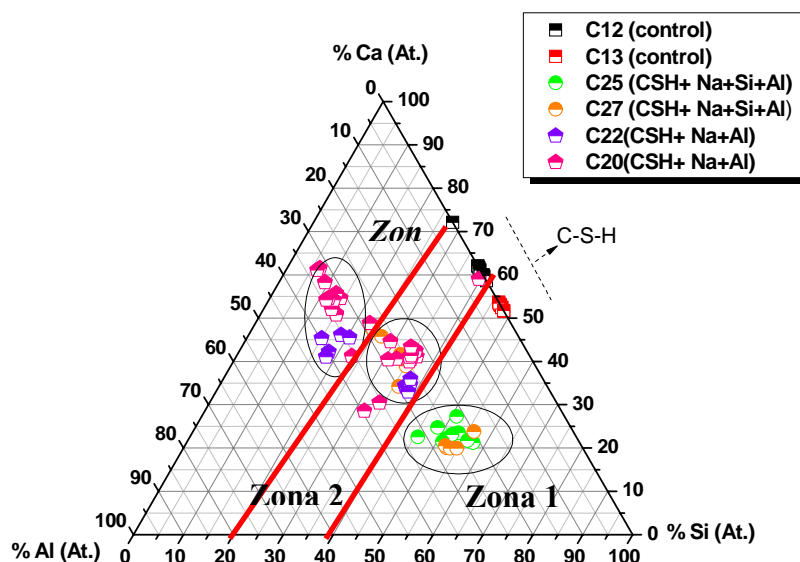


Fig. V.114 Representación en un diagrama ternario de los % de los elementos que constituyen los geles C12 y C13 (control), geles C-S-H con álcalis y aluminio (C22 y C20) y geles C-S-H con álcalis, aluminio y sílice soluble (C25 y C27)

La zona del diagrama donde aparecen los geles cuando se incorpora sílice soluble, aluminio y sodio (zona 1) al medio es prácticamente la misma que la zona en la que aparecen los geles detectados en la activación alcalina a temperatura ambiente de las mezclas híbridas ceniza/cemento (Ver Fig. IV.23). Por lo tanto los geles obtenidos en los sistemas reales son reproducibles en los polvos sintéticos.

Los geles que aparecen en la Zona 2 del diagrama ternario corresponderían con geles C-S-H que incorporan aluminio en su composición (geles C-(A)-S-H).

V 3.3.3.4 *Estudio resonancia magnética nuclear (NMR)*

Finalmente, para completar el estudio del efecto de la adición simultánea de álcalis, aluminio y sílice soluble sobre el gel C-S-H (a las 72 horas) se procedió a realizar un estudio de los núcleos ^{29}Si , ^{27}Al y ^{23}Na por NMR. Los geles elegidos para el análisis fueron los geles **C24**, **C25** con relaciones de relaciones iniciales Ca/Si = 1.9.

La Fig. V.115 (a) muestra los espectros de ^{29}Si correspondientes a los geles **C24** y **C25** junto con su respectiva muestra control C12. Así mismo la Figura V.115 (b) muestra los espectros de ^{27}Al de estos mismos geles.

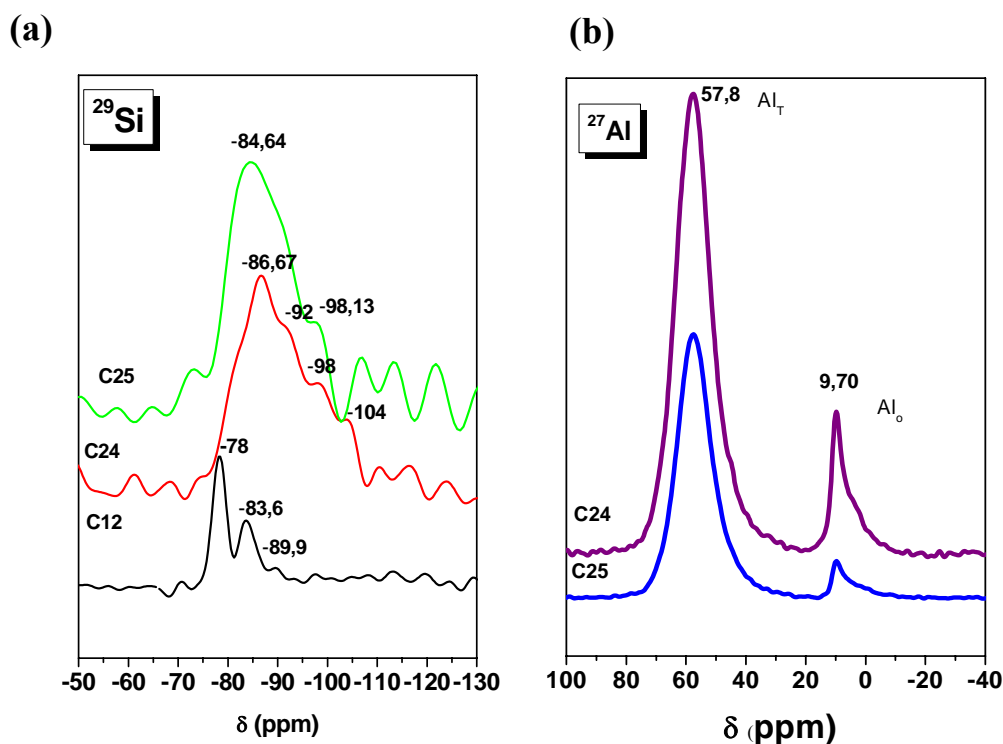


Fig. V.115 Espectros de (a) ^{29}Si ; (b) ^{27}Al , de los geles C12 (control), C24 y C25

Si centramos la atención en la Fig. V.115 (a) se observa que los espectros de ^{29}Si de los geles **C24** y **C25** (con relaciones Si/Al iniciales de 2 y Na/Si iniciales de 2 y 4 respectivamente), difieren mucho con respecto a los geles control. En este caso, y en ambos geles se observa una señal ancha y asimétrica hacia -84.6 ppm (C25) y -86.67 ppm (C24) cuya interpretación entraña gran dificultad ya que podría asociarse con diferentes tipos de unidades; unidades Q^2 , unidades Q^3 (mAl) o incluso Q^4 (mAl) [3]. Pero en líneas generales tan ancha señal sugiere que tenemos una mezcla de compuestos.

También se observa que la señal correspondiente al gel C24 aparece hacia valores mas negativos de desplazamiento químico que la del gel C25, rasgo indicativo de que este gel es mas rico en silicio.

En la Fig. V.116 se presenta los resultados de realizar una deconvolución de los espectros de los geles C24 y C25 junto con el de la muestra control (C12). En dichos espectros aparecen una serie de componentes a diferentes posiciones de desplazamiento químico. La asignación de estas componentes es muy compleja, ya que podrían corresponder con diferentes tipos de unidades de distintos geles; geles C-S-H, geles C-S-H que incorporen aluminio en su composición (C-(A)-S-H), o geles tipo (N,C)-A-S-H*. Así, por ejemplo, para el caso del gel C25 las componentes de -79 , -82 y -86 ppm podrían corresponder respectivamente con unidades Q^1 , $\text{Q}^2(1\text{Al})$ y Q^2 del gel C-(A)-S-H [27,47], aunque si consideramos la composición química del gel (N,C)-A-S-H* observado por SEM/EDX, no debemos descartar la posibilidad de que dichas señales pueden asociarse con unidades $\text{Q}^4(\text{mAl})$ de un gel mas polimerizado, es decir, las señales de -82 , -86 , -91 y -97 ppm corresponderían respectivamente con unidades $\text{Q}^4(4\text{Al})$, $\text{Q}^4(3\text{Al})$, $\text{Q}^4(2\text{Al})$, y $\text{Q}^4(1\text{Al})$. Para el caso del gel C24 se podría considerar una asignación similar de las componentes.

Sin embargo dado la complejidad del sistema en la que intervienen múltiples compuestos no podemos hacer una asignación definitiva de las componentes de los espectros deconvolutados en la Fig. V.116.

Si centramos la atención en los espectros de aluminio (Fig. V.115 (b)), estos geles presentan dos señales agudas, una mas intensa hacia $+58$ ppm (aluminio tetraédrico) y

otra menos intensa hacia +9.1 ppm (aluminio octaédrico). En este caso la intensidad de las señales aparece invertida con respecto a las señales de ^{27}Al de los geles con álcalis y aluminio adicional (pero sin sílice soluble). La presencia de aluminio tetraédrico en la posición de +58 ppm se asocia a unidades $q^4(4\text{Si})$ (Ver Fig. V.117), es decir, aluminio rodeado de 4 tetraedros de silicio (típicas de entornos tridimensionales) [3]. La posición a la que aparece la señal de aluminio de estos geles es muy similar a la del ^{27}Al de los geles obtenidos en la activación alcalina del metacaolín y las cenizas votantes. Por lo tanto la señal correspondiente al aluminio tetraédrico podría confirmar que el gel (N,C)-A-S-H* obtenido presenta una estructura tridimensional. La otra señal de aluminio octaédrico situadas hacia + 9.7 ppm podría corresponder con restos de aluminatos cálcicos e incluso con algún hidróxido de aluminio que pudiera haber precipitado junto con el gel (N,C)-A-S-H*, y no se haya detectado por otras técnicas.

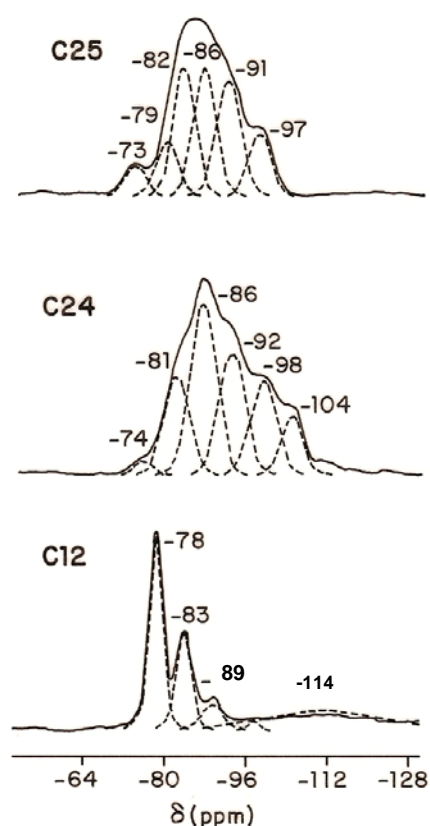


Fig. 116 Espectros de ^{29}Si deconvolutados de los geles C12, C24 y C25

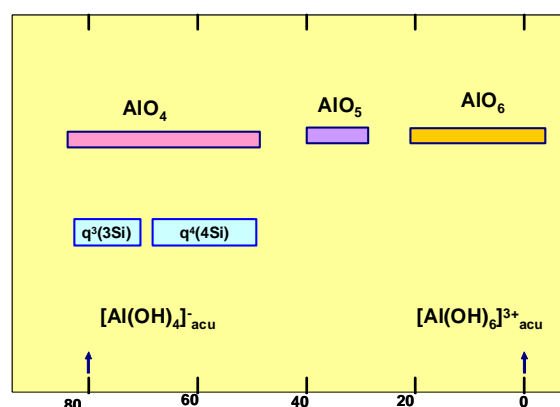


Fig. V.117 Rangos de desplazamientos químicos para ^{27}Al en aluminatos, aluminosilicatos ($q^3(3\text{Si})$, $q^3(4\text{Si})$) y poliedros AlO_n [3]

Finalmente, con respecto a los espectros de sodio (Ver Fig. V.118), observamos la presencia de una señal intensa y aguda hacia -6.6 ppm (C25) y hacia -3.3 ppm (C24) ppm. De acuerdo con la bibliografía esta señal correspondería a los cationes sodio (probablemente hidratado) asociados con el aluminio compensando la carga que queda tras la sustitución de un silicio por un aluminio [3,53]. Estos espectros de ^{23}Na son muy similares a los obtenidos en los trabajos de M. Criado para geles N-A-S-H producto de la activación alcalina de ceniza volante, hecho que sugiere que el gel obtenido en estos sistemas gel (N,C)-A-S-H*, se trata de un gel muy similar al observado en sistemas reales (geles de silicoaluminatos alcalinos).

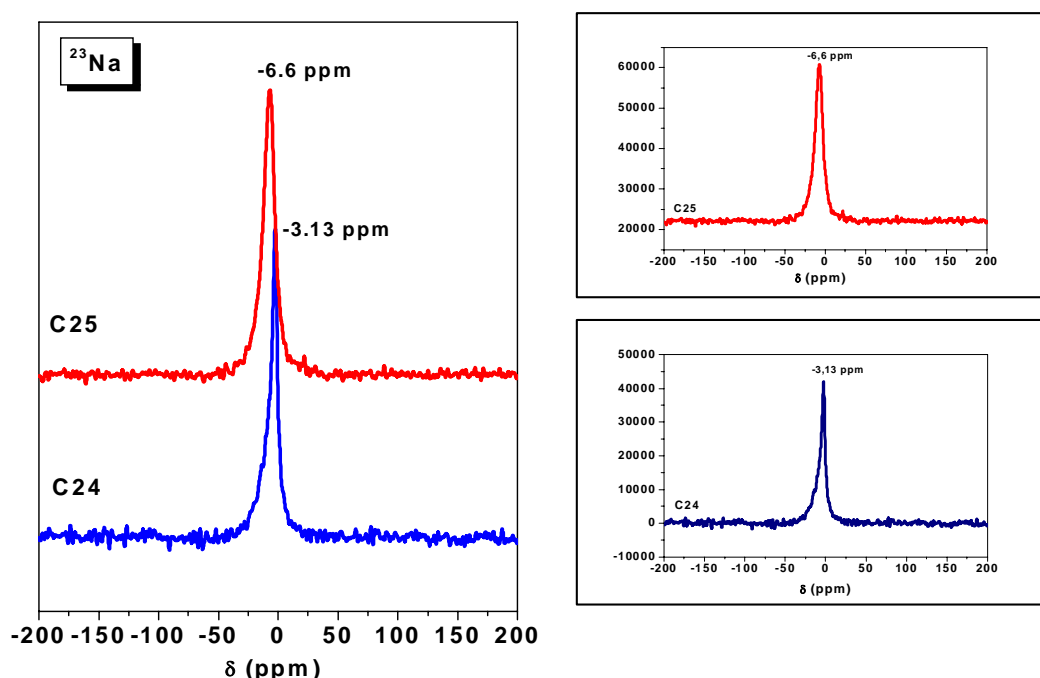


Fig. V.118 Espectros de ^{23}Na -NMR del gel C24 y C25

V.3.3.4 Efecto de la adición de calcio a los geles N-A-S-H durante las primeras etapas de reacción

De manera análoga a la investigación previamente descrita se estudió también el efecto que produce (durante las primeras etapas de reacción) el calcio en los geles N-A-S-H (aluminosilicatos sódicos hidratados).

El procedimiento empleado en esta parte de la investigación fue idéntico al empleado con los geles C-S-H. Sobre una serie de geles N-A-S-H seleccionados (tanto los de la serie de relaciones iniciales $\text{Si/Al} = 1$, N19 y N20, como los de la serie de relaciones $\text{Si/Al} = 2$, N21 y N22) se adicionó una disolución de nitrato cálcico (ver Tabla 8). Los volúmenes de diferente concentración de la disolución de nitrato cálcico fueron añadidos sobre los geles N-A-S-H de manera que las relaciones Ca/Si de partida fueron de 1.2 y 1.9. La mezcla de los geles con la disolución de nitrato cálcico fue siempre realizada en el interior del “*AtmosBag®*” para evitar la carbonatación de las muestras. Puesto que el calcio se añade en forma de nitrato cálcico es necesario eliminar los nitratos, por lo que a las 24 horas de la adición de esta disolución el gel se vuelve a lavar con agua desionizada.

Las diferentes mezclas propuestas (Ver Tabla V.8) fueron agitadas durante 72 horas (empezando a contar tras la adición del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Tras este tiempo se filtraron en un embudo Büchner (bajo atmósfera de N_2), se lavaron con agua desionizada y posteriormente se secaron a vacío en un desecador a temperatura ambiente. Finalmente fueron analizadas a través de diferentes técnicas FTIR, DRX, TEM/EDX y NMR.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

V 3.3.4.1 Estudio por difracción de rayos X (XRD)

Las Fig. V.119 (a) y (b) muestran respectivamente los difratogramas de los geles N-A-S-H tras la adición de calcio tanto de los geles con relaciones Si/Al iniciales de 1 (Fig. V.119(a)) como los de relaciones $(\text{Si/Al})_i=2$ (Fig. V.119 (b)). Los difractogramas se muestran junto con los geles N-A-S-H control (sin calcio adicional, N17 y N18).

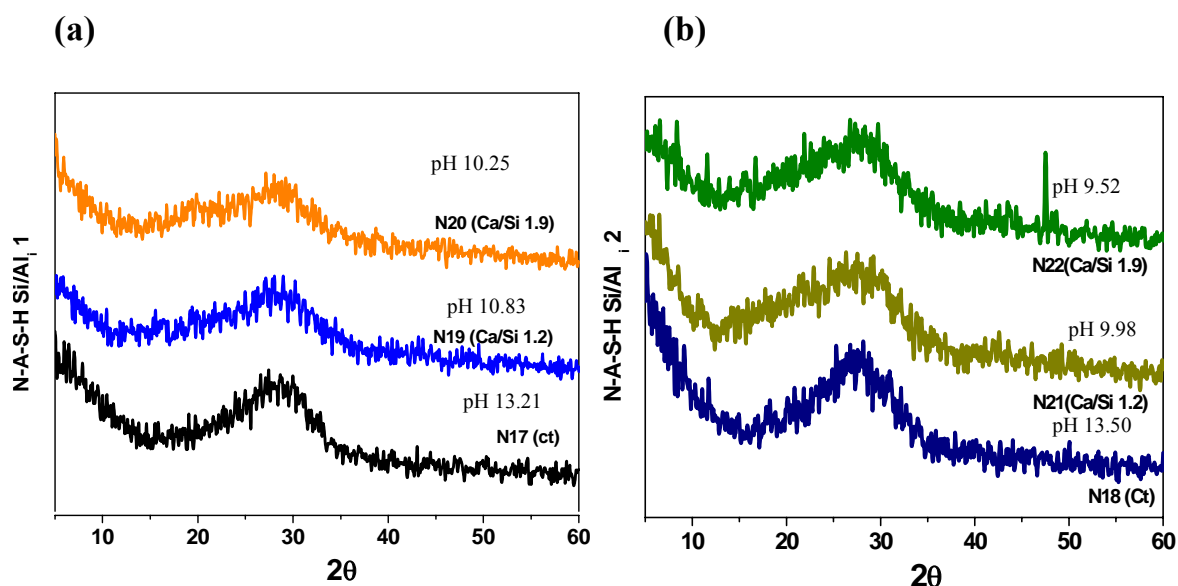


Fig. V.119 Difractogramas de los geles N-A-S-H con calcio adicional (a) N17 (Control), N19 y N20 ($(Si/Al)_i = 1$); (b) N18 (Control), N21 y N22 ($(Si/Al)_i = 2$)

En líneas generales no se detectan diferencias significativas de los geles con calcio con respecto a las muestras control. No se observa la presencia de fases cristalinas de tipo zeolítico en ninguno de los geles, ni se detecta la formación de portlandita ($Ca(OH)_2$) ni de carbonatos. En principio la formación de la portlandita no parece probable, ya que con la adición de calcio en forma de $Ca(NO_3)_2$ el valor del pH disminuye considerablemente (los geles pasan de valores de pH en torno a 13 en las muestras control a valores aproximados de 10 (geles N19 y N20) y 11 (geles N21 y N22) en las muestras con calcio (ver Tabla V.8). La precipitación de la portlandita se produce a valores de pH superiores a 12 [38].

V 3.3.4.2 Estudio por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la Fig. V.120 (a) y (b) se representan los espectros de FTIR de los geles N-A-S-H tras la adición de calcio con sus respectivas muestras control (con relaciones Si/Al iniciales de 1 y 2 respectivamente).

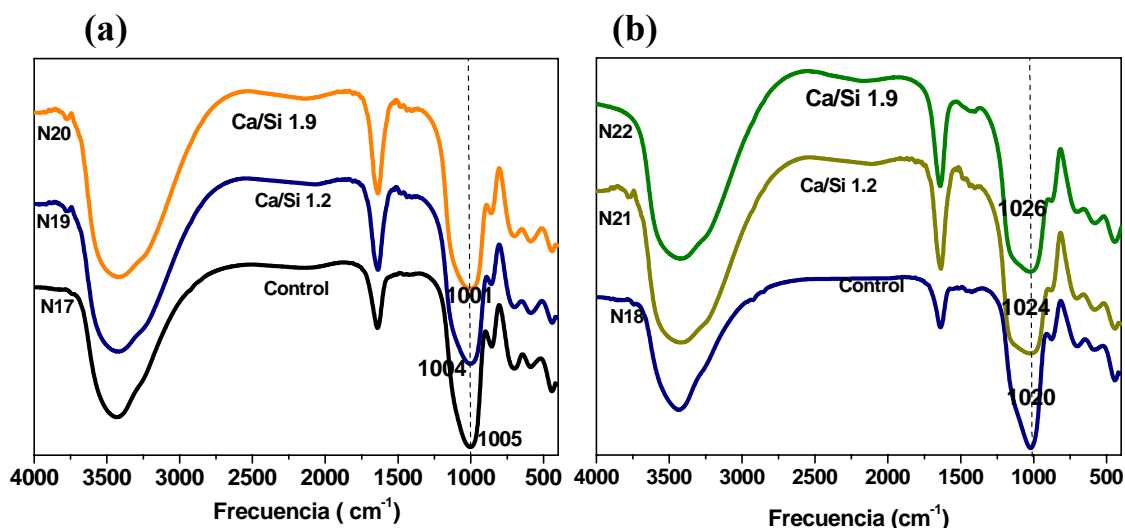


Fig. V.120 Espectros de FTIR de los geles N-A-S-H tras la adición de calcio **(a)** N17 (control), N19 y N20 ($(\text{Si/Al})_i = 1$) ; **(b)** N18 (control), N21 y N22 ($(\text{Si/Al})_i = 2$)

En líneas generales no se observan cambios significativos en los espectros de FTIR de los geles con calcio adicional con respecto a las muestras control. No obstante, si centramos la atención en la banda principal de estos geles, banda correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O (T: Si o Al, hacia 1005 cm^{-1} en el gel N17 y 1020 cm^{-1} en el gel N18) se observa que esta se hace más ancha y redondeada (factor mas acentuado en los geles con relaciones $(\text{Si/Al})_i = 2$, Ver Fig. V.120 (b)). El resto de la bandas, coinciden tanto en forma como en posición con las bandas típicas de un gel N-A-S-H; se observa el grupo de bandas entre $700\text{-}596 \text{ cm}^{-1}$, (vibraciones de deformación Si-O-Si/Si-O-Al) y la banda hacia 450 cm^{-1} , (vibraciones de deformación Si-O de los tetraedros de SiO_4) [22-24]. No se observan diferencias significativas entre los geles a los que se les ha adicionado calcio en relación Ca/Si de 1.2 y los de relaciones Ca/Si=1.9. Parece que la adición de calcio a los geles N-A-S-H no provoca cambios importantes en su microestructura durante las primeras etapas de reacción. Al igual que en XRD, con esta técnica tampoco se detecta la presencia de fases típicas del calcio como, la portlandita o los carbonatos cálcicos.

V.3.3.4.3 *Estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM /EDX)*

Morfológicamente no se observan variaciones en los geles N-A-S-H tras la adición de calcio. Tampoco se detectaron cristales de portlandita o calcita . La Fig. V.121, muestra a modo de ejemplo las micrografías correspondientes a las muestras control (geles N17 y N18) y las micrografías de dos geles a los que se les ha añadido calcio en relación Ca/Si de 1.2 (N19 y N21).

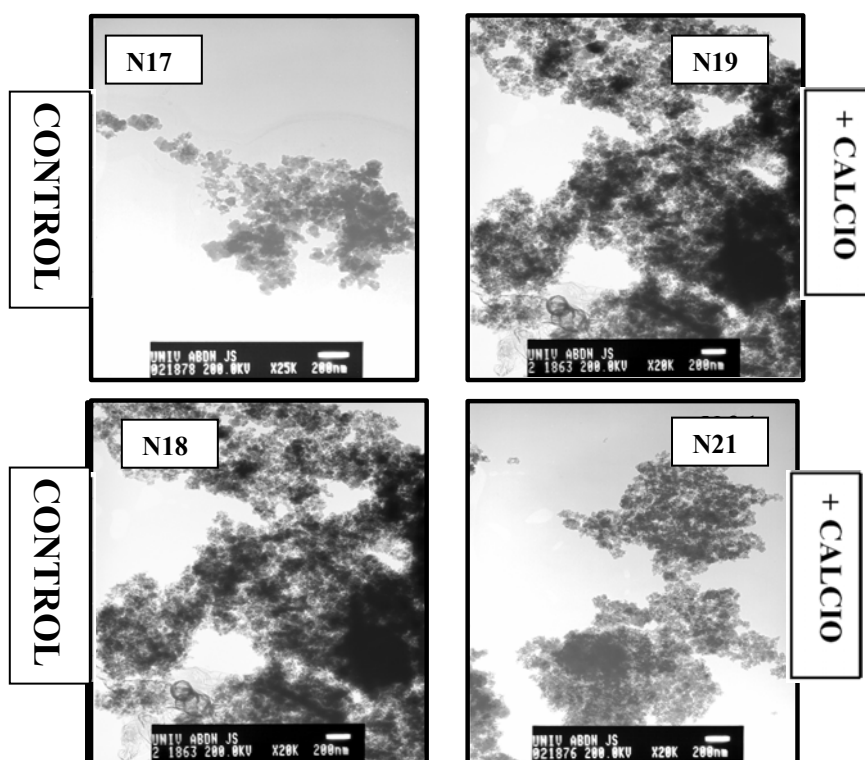


Fig. V.121 Micrografías de los geles N17(Control), N18 (control), N19 y N21

Sin embargo, el análisis composicional de estos geles presentó diferencias significativas con respecto a las correspondientes muestras control. En las Figs. V.122 (a) y (b) se muestran respectivamente los diagramas ternarios Na-Si-Al y Ca-Si-Al en los cuales se representan los rangos de composición química de los geles control (geles N17 y N18) y de los geles con calcio (N19, N20, N21 y N22).

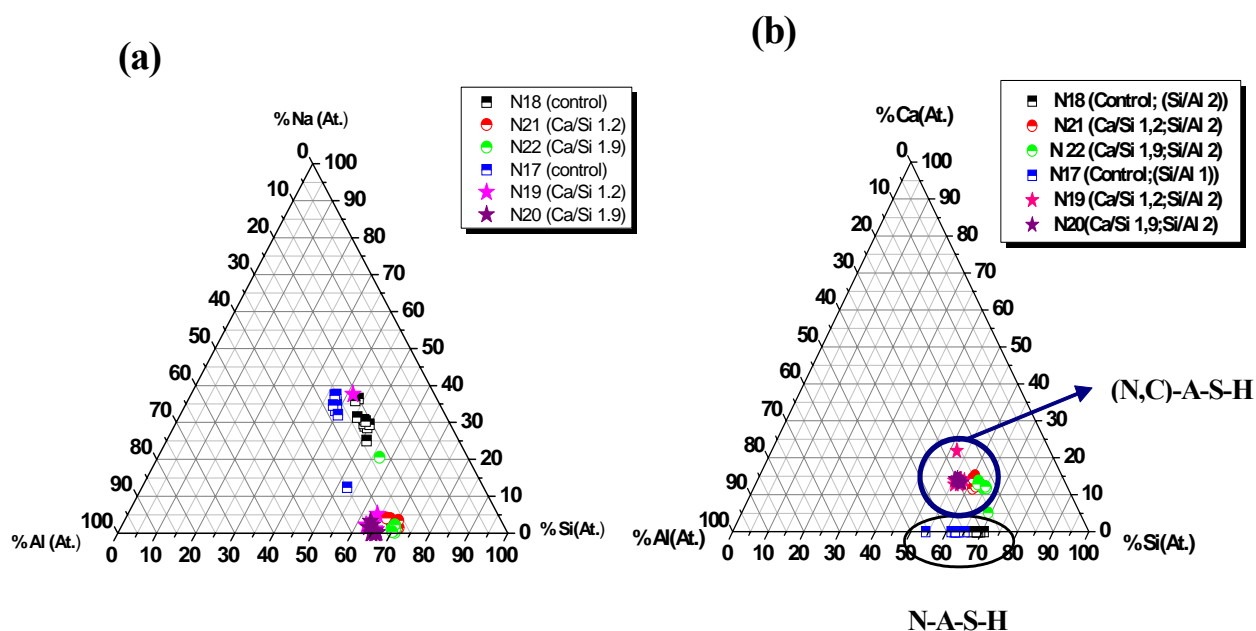


Fig. V.122 Análisis por EDX de los elementos constituyentes de los geles N17, N18 (controles) y N19, N20 N21 y N22 (con calcio) **(a)** Sistema Na-Al-Si; **(b)** Sistema Ca-Al-Si

La observación de la Fig. V.122 pone de manifiesto que la composición de la mayoría de los geles (tras la adición de calcio) se ajusta a un patrón muy similar. El elemento mayoritario es el silicio seguido del aluminio y se confirma la presencia de calcio en el gel en un porcentaje significativo (en torno a un 15 % del valor total, pero sin considerar el porcentaje de sodio). Con respecto al sodio todo parece indicar que este sería el elemento minoritario en los geles (con valores menores del 5%), rozando incluso su desaparición en los geles N20 y N22 (Ver Fig. V.122 (a)). Sin embargo no se puede obviar el hecho de que el análisis de este elemento por TEM/EDX no es fácil ya que el sodio es un elemento muy volátil bajo el haz de electrones del analizador. De cualquier manera parece claro que se produce una sustitución del calcio por el sodio, (el calcio, al poseer electronegatividad y radio iónico similar al sodio entra en la estructura del gel provocando la salida del sodio). Los geles tras la adición de calcio atenderían a la fórmula del tipo (N-C)-A-S-H, es decir, se estaría hablando de silicoaluminatos alcalinos con elevados contenidos en calcio. La relación Ca/Si medida en los geles tras la adición de calcio es prácticamente la misma independientemente de la relación Ca/Si inicial $((\text{Ca/Si})_{\text{exp}} \approx 0.25 \pm 0.05)$.

Si se comparan los rangos de composición química de estos geles con los obtenidos anteriormente ((N,C)-A-S-H*), cuando los geles C-S-H se mezclaban con sílice soluble, aluminio y álcalis, se observa que existe mucha similitud entre ambos casos; es decir, ambos tipos de geles poseen unos rangos de composición que se sitúan en la misma zona del diagrama ternario Si-Ca-Al (Zona 1), si bien los geles (N,C)-A-S-H presentan contenidos en sílice algo mayores. Ambos tipos de geles, (los obtenidos por la adición de sílice soluble, sodio y aluminio a los geles C-S-H, y los obtenidos tras adicionar calcio a los geles N-A-S-H), presentan a su vez ciertas similitudes con los geles (N,C)-A-S-H obtenidos en la activación alcalina a temperatura ambiente de los sistemas ceniza/cemento (Ver Fig. IV.23), lo que induce a pensar que en presencia de sílice soluble el producto de reacción cinética y termodinámicamente mas favorecido es un gel de silicoaluminato cálcico sódico con bajo contenido en sodio, gel (N,C)-A-S-H.

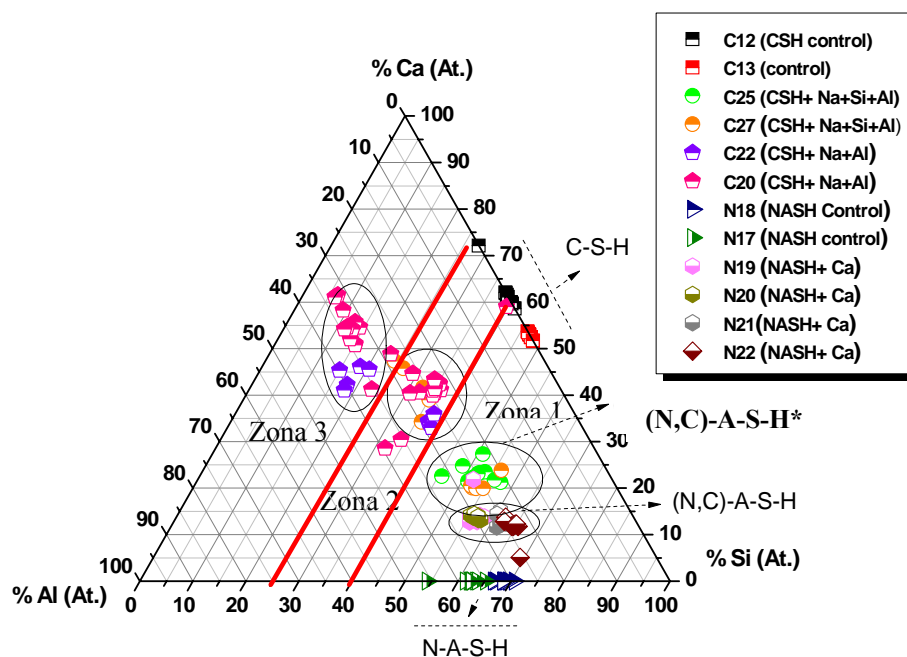


Fig. V.123 Diagrama ternario Si-Ca-Al donde se representa la composición química de los diferentes geles sintéticos

V.3.3.4.4 Estudio por resonancia magnética nuclear (NMR)

Finalmente, los geles N-A-S-H con calcio adicional fueron sometidos a un análisis por MAS-NMR, donde los núcleos analizados fueron ^{29}Si , ^{27}Al y ^{23}Na .

Las Fig. V.124 (a) y (b) muestran respectivamente los espectros de ^{29}Si de los geles N-A-S-H tras la adición de calcio (junto con sus respectivas muestras control) con relaciones Si/Al iniciales de 1 (N17, N19 y N20, Fig. V.124 (a)) y con relaciones Si/Al de 2 (N18, N21 y N22, Fig. V.124 (b)).

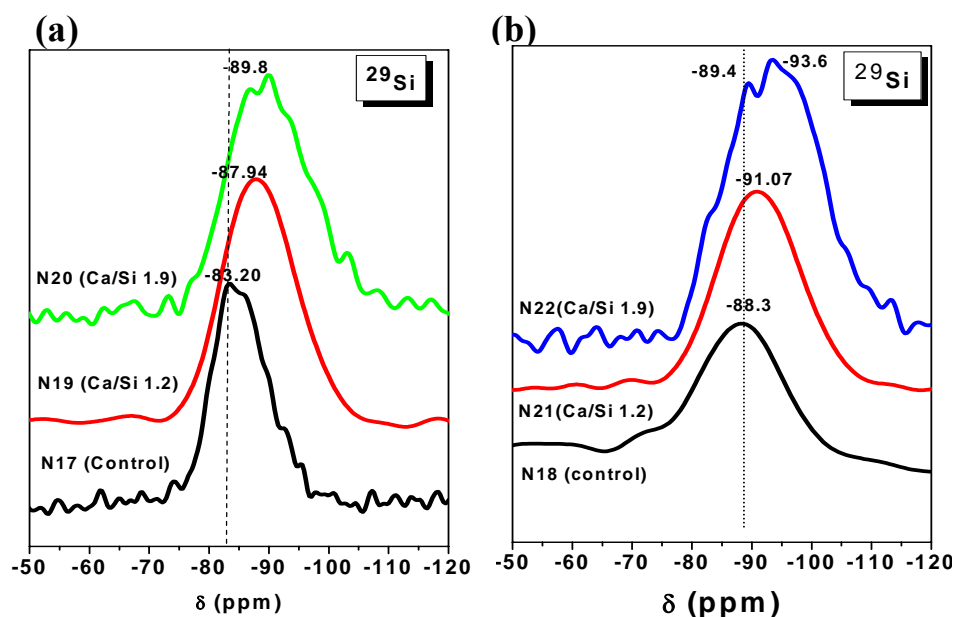


Fig. V. 124 Espectros de ^{29}Si de los geles (a) N17 (Control), N19 y N20 ; (b) N18 (Control), N21, N22

En ambos casos (geles de relacion iniciales Si/Al =1 y geles con Si/Al=2) se observa que la adición de calcio produce un desplazamiento de la señal (ancha y asimétrica) hacia valores mas negativos de desplazamiento químico (campo alto).

La entrada de calcio en el gel N-A-S-H produce cambios relevantes en su nanoestructura, cambios no observables por XRD o FTIR. De hecho, el efecto de diferentes cationes en los espectros de ^{29}Si de diferentes vidrios de aluminosilicato fue estudiado por Noft y colaboradores [78]. Según estos autores la anchura de las señales de NMR aumenta y se produce un desplazamiento de los picos a campo alto con el incremento de la fortaleza de enlace (M-O) en el orden $\text{Na} < \text{Li} < \text{Ca} < \text{Mg}$, es decir, los desplazamientos químicos a valores mas negativos corresponderían al Mg y los más

positivos al sodio [3,78]. Por lo tanto en nuestros sistemas la entrada de calcio incrementa la fortaleza del enlace con respecto a las muestras control (con sodio), lo cual genera un desplazamiento de las señales de ^{29}Si hacia valores más negativos.

La asignación de estas señales a un único tipo de unidades es comprometida. Una señal tan ancha y asimétrica en los espectros de ^{29}Si tras la adición de calcio, sugiere que al igual que ocurría en las muestras control, las señales en realidad están constituidas por una mezcla de diferentes componentes. Si se realiza un estudio mas exhaustivo de estas señales a través de una deconvolución¹² efectivamente se observa la presencia de diferentes señales (Ver Fig. V. 125 (a) y (b)).

En la Fig. V.125 se presentan los espectros deconvolutados de ^{29}Si . Así mismo en la Tabla V.35 se muestran los desplazamientos químicos (δ (ppm)) junto con los porcentajes de áreas de las diferentes señales originadas en la deconvolución, que se asocian básicamente a señales $\text{Q}^4(\text{mAl})$.

Las componentes correspondientes a las unidades $\text{Q}^4(4\text{Al})$, $\text{Q}^4(3\text{Al})$, $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ que aparecen en el gel control aparecen también en las muestras con calcio adicional, si bien los porcentajes de sus áreas varían con respecto a las muestras control. Además en la mayoría de los casos se observa un ligero desplazamiento de las componentes hacia valores más negativos de desplazamiento químico lo cual confirma el efecto observado por Noft [3,78]. Las señales que aparecen en algunos de los espectros deconvolutados en el intervalo -72 ppm a -81 ppm (asignadas a unidades Q^2), probablemente correspondan a unidades menos polimerizadas de restos del silicato sódico de partida. Así mismo las componentes que aparecen hacia valores superiores de -100 ppm corresponderán a unidades Q^4 de restos de un gel de sílice.

¹² Programa empleado en la deconvolución de los espectros de NMR, DMFIT

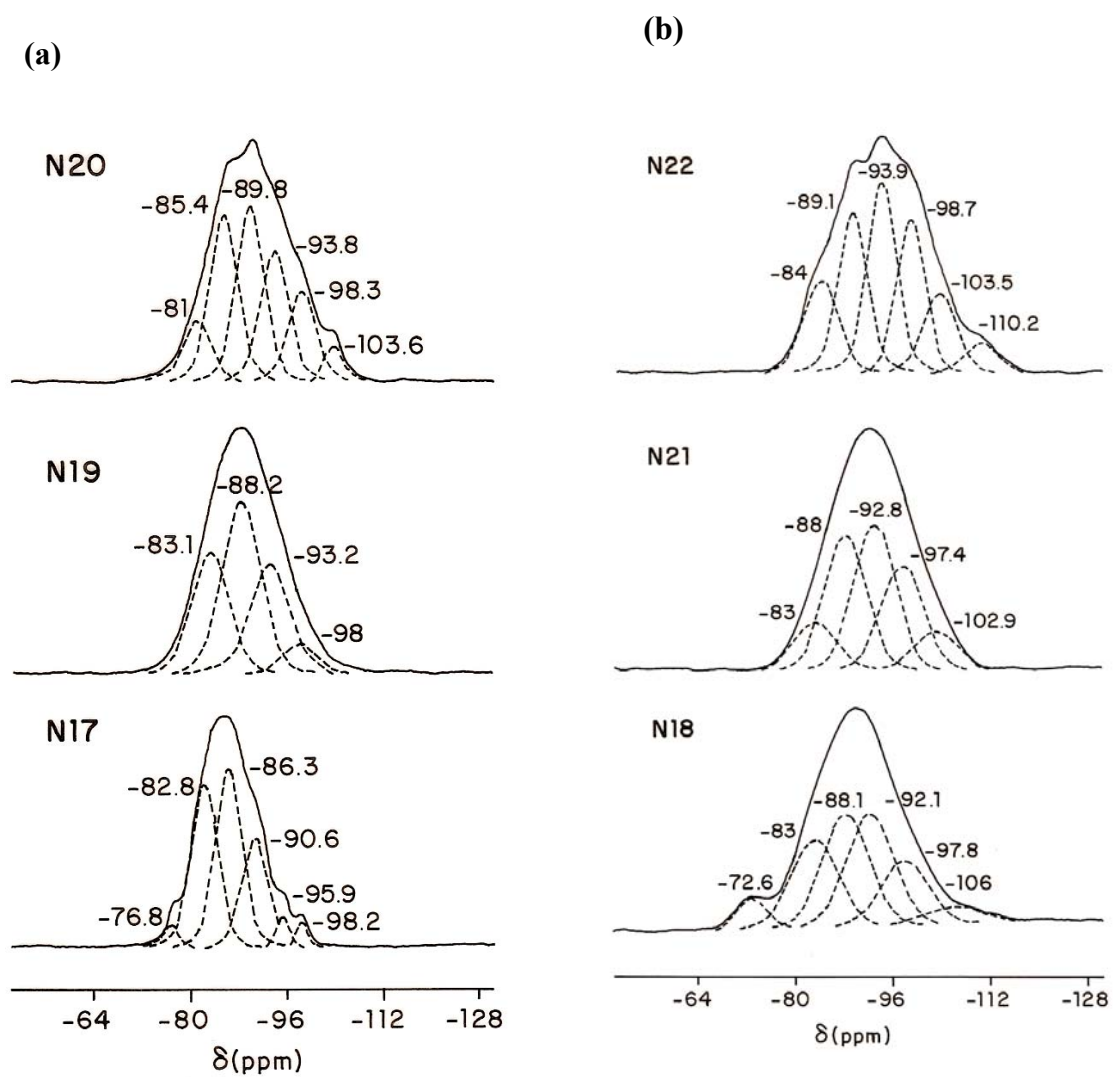


Fig. V. 125 Espectros de ^{29}Si de los geles (a) N17 (Control), N19 y N20; (b) N18 (Control), N21, N22

Tabla V.35 Desplazamientos químicos (δ (ppm)) junto con porcentajes de áreas de los espectros deconvolutados de ^{29}Si de los geles N17, N18, N19, N20, N21 y N22.

Gel		Q ²	Q ⁴ (4Al)	Q ⁴ (3Al)	Q ⁴ (2Al)	Q ⁴ (1Al)	Q ⁴ (0Al)
N17	δ (ppm)	-76.8	-82.20	-86.30	-90.60	-95.90	-98.20
	% Area	2.30	33.30	36.00	22.50	3.13	2.66
N19	δ (ppm)	--	-83.14	-88.20	-93.20	-98.0	--
	% Area	--	38.68	27.12	27.46	6.75	--
N20	δ (ppm)	-81.0	-85.40	-89.80	-93.80	-98.30	-103.60
	% Area	9.50	25.74	27.31	20.10	13.84	3.51
N18	δ (ppm)	-72.60	-83.00	-88.10	-92.10	-97.80	-106.0
	% Area	4.90	21.19	27.01	27.01	15.36	4.53
N21	δ (ppm)	--	-83.00	-88.00	-92.80	-97.40	-102.90
	% Area	--	10.24	28.50	30.90	22.25	8.22
N22	δ (ppm)	--	-84.00	-89.10	-93.90	-98.70	-103.5/-110.2
	% Area	--	14.52	22.35	26.37	19.85	12.40/4.49

Si se comparan las áreas de las diferentes componentes (unidades Q⁴(mAl)) entre los geles con calcio adicional y las muestras control se observan ciertas diferencias destacables. La Figuras V. 126 (a) y (b) muestran respectivamente los porcentajes de área de las componentes deconvolutadas de los geles N-A-S-H con relaciones iniciales Si/Al de 1 y 2, tras la adición de calcio adicional, junto con sus respectivas muestras control.

Si nos fijamos en la Fig. V.126 (a) se observa que en el caso del gel control N17 la componente mas importante corresponde con las unidades Q⁴(3Al) mientras que la componente menos representativa corresponde con las unidades Q⁴(1Al). Sin embargo al añadir calcio los porcentajes de las áreas deconvolutadas varían sensiblemente. Así en el caso del gel N20, si bien la componente mas representativa sigue siendo la correspondiente a las unidades Q⁴(3Al), el área de la componente de Q⁴(1Al) aumenta de forma significativa.

Si ahora centramos la atención en la Fig. V.126 (b) donde se representan los porcentajes de áreas de las componentes de los geles N-A-S-H con relaciones Si/Al =2 se detecta que en este caso las señales mas representativas del gel control (gel N18) corresponden a las unidades Q⁴(3Al) y Q⁴(2Al), sin embargo los geles N21 y N22 con calcio

adicional muestran como principal componente $Q^4(2Al)$, aumentando la componente de $Q^4(1Al)$ sensiblemente con respecto a la muestra control (Ver Fig. V.126 (b)). Conforme aumenta la relación Si/Al del gel el grado de sustitución del aluminio es menor, es decir, aumentan las unidades $Q^4(2Al)$ y $Q^4(1Al)$ en detrimento de las unidades $Q^4(4Al)$ y $Q^4(3Al)$,

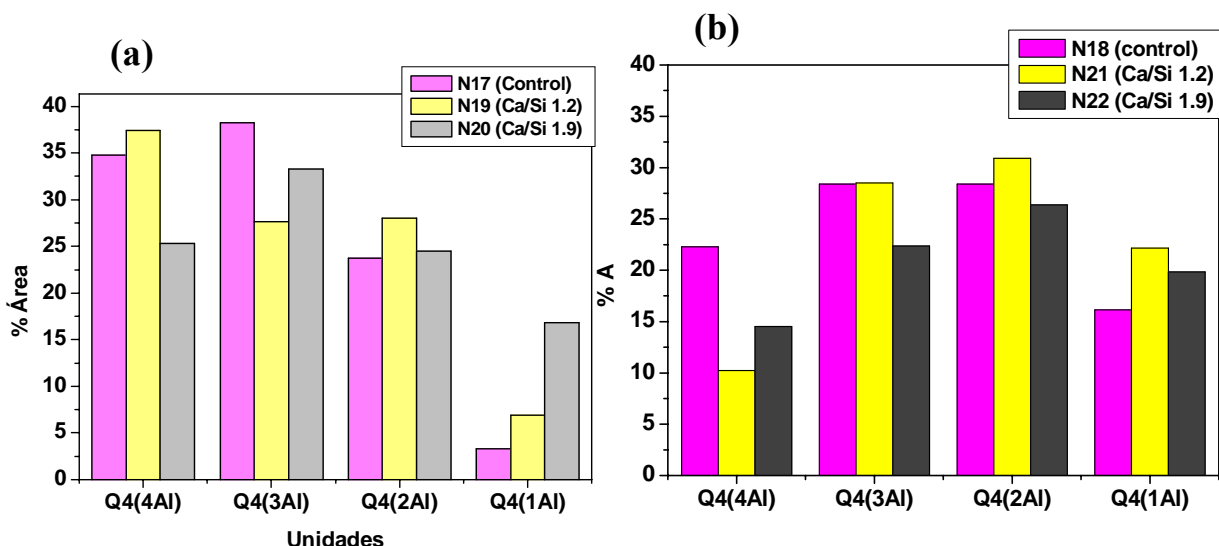


Fig. V.126 Áreas de las componentes deconvolutadas de los espectros de ^{29}Si de los geles **(a)** N17, N19 y N20 ($(Si/Al)_i=1$) **(b)** N18, N21 y N22 ($(Si/Al)_i=2$)

En la Tabla V.36 se presentan los valores Si/Al experimentales medidos por EDX de los geles N-A-S-H control (N17 y N18) y de los mismos geles con adicción de calcio, junto con sus respectivos valores calculados por NMR. En líneas generales se observa que los ratios (Si/Al) calculados a través de Engelhard [3] son en todos los casos inferiores a los analizados experimentalmente por TEM/EDX. En cualquier caso se observa una tendencia por la cual la entrada de calcio provoca un ligero aumento en la relación Si/Al del gel. Se podría plantear la hipótesis de que el desplazamiento observado en el espectro de ^{29}Si de estos geles con calcio, posiblemente no se deba únicamente al efecto observado por Noftz [78], sino que también es posible que la entrada de calcio además de desplazar al sodio de la estructura del gel (Ca^{2+} por $2 Na^+$), también podría provocar una pequeña pérdida de iones Al^{3+} , que justificaría que las relaciones Si/Al sean mayores y que el espectro se desplace a campo alto.

Tabla V. 36 Valores Si/Al calculados por NMR y medidos experimentalmente en los geles N-A-S-H

	N17	N19	N20	N18	N21	N22
(Si/Al) _{EDX}	1.45±0.03	1.93±0.08	1.9±0.05	2.19±0.1	2.47±0.1	2.43±0.1
(Si/Al) _{NMR}	1.36	1.52	1.42	1.62	2.23	2.16

Otro aspecto a destacar es que el espectro deconvolutado de la señal de ^{29}Si de los geles N19 y N22, geles N-A-S-H a los que se les ha añadido un mayor contenido en calcio, muestra ciertas semejanzas con los espectros de los geles (N,C)-A-S-H*, que se obtienen tras añadir sílice soluble, aluminio y sodio a los geles C-S-H (Ver Fig. V.116, Apartado V.3.3.3.4) aunque las composiciones químicas determinadas por TEM/EDX de estos geles (N,C)-A-S-H sean ligeramente diferentes ($\text{Ca/Si} \sim 0.2 \pm 0.05$) de las de los geles obtenidos anterioremente (N,C)-A-S-H* ($\text{Ca/Si} \sim 0.5 \pm 0.13$, Ver Fig. V.123).

El núcleo ^{27}Al también fue analizado. En las Figuras V.127 (a) y (b) se presentan respectivamente los espectros de ^{27}Al de los geles N17 y N19 y N18 y N21. Como se puede observar en dichas figuras, en ambos casos aparece una única señal que se localiza a un valor de +56 a +58 ppm, este valor de resonancia corresponde con el aluminio tetraédrico. La entrada de calcio en la estructura no modifica la posición del aluminio en la red. No se detecta la presencia de aluminio octaédrico de fases tipo silicatos cálcicos o hidróxidos de aluminio, que justificarían la relación mas alta Si/Al detectada tras la adición de calcio, sin embargo debemos considerar la hipótesis de que se hubiera podido formar otro tipo de compuestos de aluminio, como aluminatos sódicos, mas solubles que los cálcicos y estos hayan sido eliminados junto con las aguas de lavado.

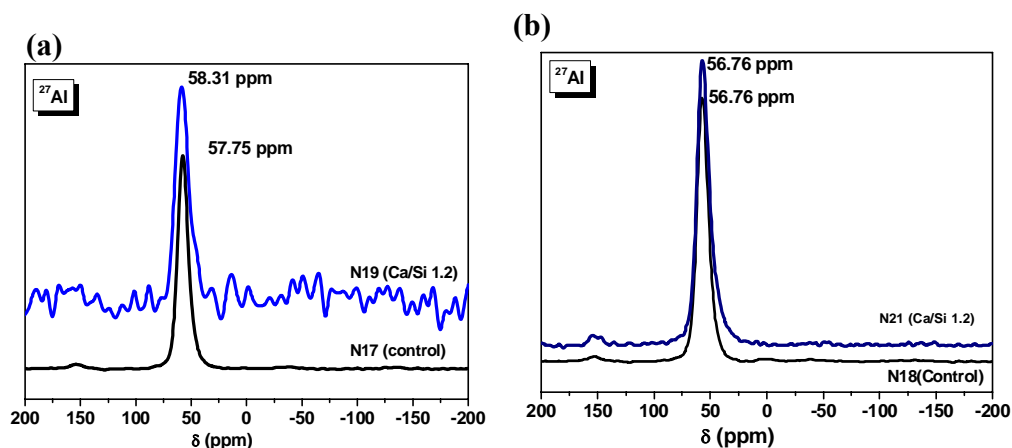


Fig. V.127 Espectros de MAS-NMR de ^{27}Al de los geles (a) N17 y N19; (b) N18 y N21

Finalmente, con respecto al análisis del ^{23}Na de los geles N-A-S-H con calcio adicional, se observaron claras diferencias entre estos y el gel control. En las Fig. V.128 (a) y (b) se presentan respectivamente los espectros de ^{23}Na de los geles N-A-S-H con relaciones Si/Al de 1, (control y con calcio adicional) y los análogos de relaciones iniciales Si/Al = 2. Se observa que la posición de la señal no se modifica en los geles con calcio con respecto a la muestra control, sin embargo la intensidad de la misma disminuye considerablemente (Ver escalas de intensidades (u.a) de la Fig. V.128), lo cual induce a pensar que la cantidad de sodio ha disminuido considerablemente en las muestras con calcio (la intensidad de las señales guarda una estrecha relación con el contenido del elemento). Para el caso del gel N19 (Si/Al=1, Ca/Si =1.2) el análisis de este elemento no mostró ninguna señal y en el gel N20 la señal disminuye considerablemente con respecto a la muestra control (la intensidad se reduce de 750.000 a 8000 u.a), lo que podría estar confirmando que se está produciendo una sustitución considerable de sodio por calcio en la red, sustitución que llega a ser prácticamente completa en el gel N19.

Si centramos la atención en las intensidades de los espectros de ^{23}Na de los geles N20, N21 y N22 (Ver Fig. V.124), se observa el mismo comportamiento que presentan los geles con relación Si/Al=1 (Ver Fig. 128 (a)). Pero debemos considerar que la intensidad de la señal de estos espectros es comparable a la de los espectros de ^{23}Na de los geles C-S-H, con álcalis, aluminio y silicio adicional (Apartado 3.3.3, Ver Fig. V. 113), lo que induce a pensar no todo el sodio se sustituye por calcio.

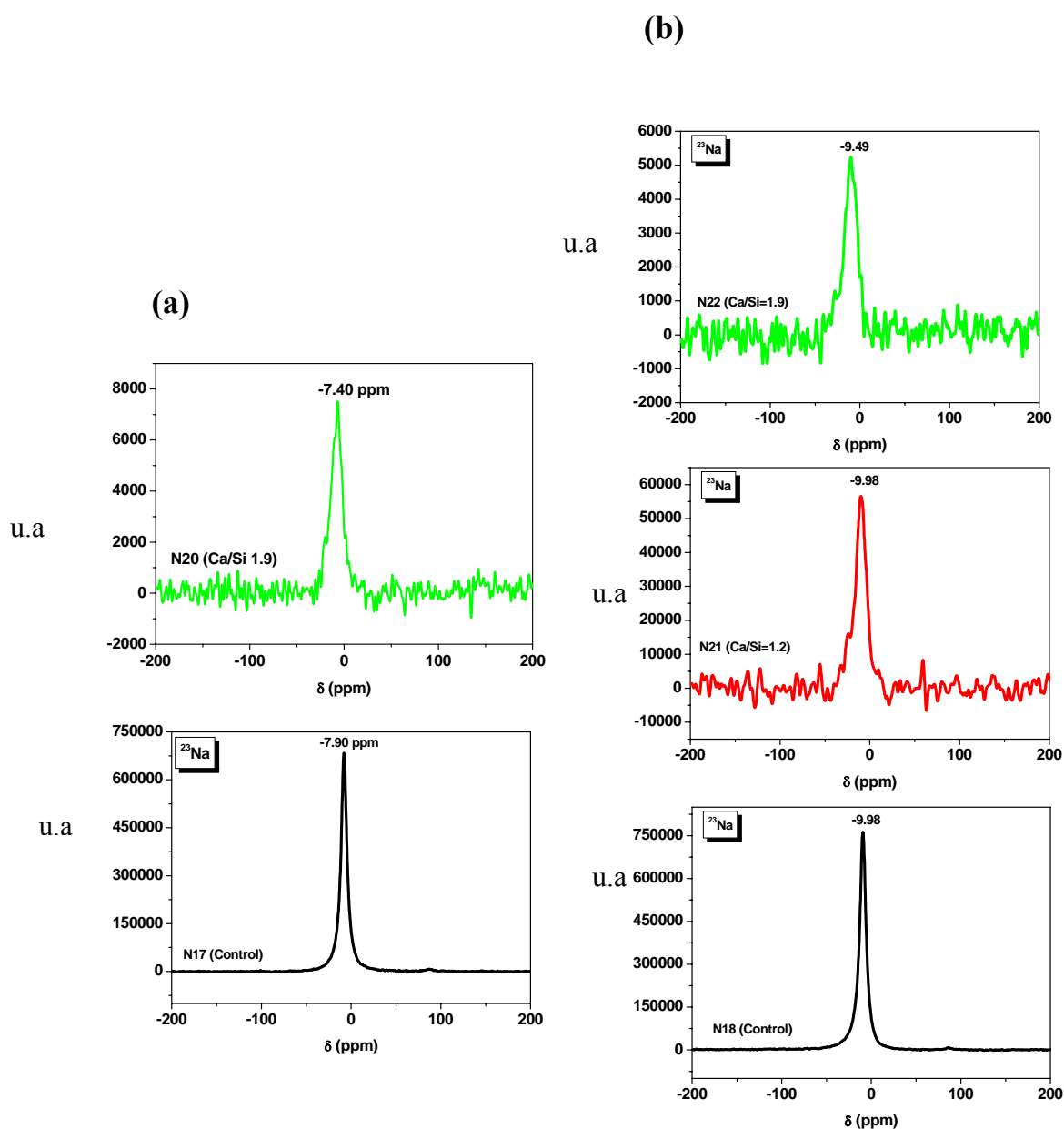


Fig. V.128 Espectros de ^{23}Na de los geles (a) N17 y N20 (b) N18, N21 y N22

V. 4 CONCLUSIONES (CONCLUSIONS)

En relación a las condiciones de síntesis

Synthesis conditions

1.-El procedimiento sol-gel proporciona un método sencillo para la síntesis de geles C-S-H y N-A-S-H.

1.-The sol-gel procedure constitutes a simple method for synthesizing C-S-H and N-A-S-H gels.

2.-La síntesis de los geles en atmósfera de laboratorio está íntimamente ligada a la carbonatación. La carbonatación condiciona en gran medida la relación Ca/Si en los geles C-S-H. La reacción entre el CO₂ atmosférico y el calcio del gel C-S-H produce una reducción en la relación Ca/Si lo que hace que se formen geles C-S-H muy polimerizados con longitudes de cadena muy largas (MLC= 15 o 20 eslabones) mas que las habituales en una pasta de cemento Pórtland (MLC = 5 u 8 eslabones).

2.-Gel synthesis in a laboratory environment is closely associated with carbonation, which largely conditions the Ca/Si ratio in C-S-H gels. The reaction between atmospheric CO₂ and the calcium in the C-S-H gel lowers the Ca/Si ratio, giving rise to highly polymerized C-S-H gels with very long chains (MLC=15 or 20 links), longer than normally found in Portland cement paste (MLC= 5 or 8 links).

3.-La carbonatación influye en menor medida en las características finales de los geles N-A-S-H que en los geles C-S-H.

3.-Carbonation affects the final characteristics of N-A-S-H gels less than it affects C-S-H gels.

4.-El control de las condiciones de partida es determinante en las características del gel formado. El pH juega un papel esencial en la síntesis de ambos tipos de geles condicionando el grado de polimerización del producto final. La síntesis de ambos tipos de geles requiere un pH altamente básico. Para la síntesis de

4.-The initial conditions determine the characteristics of the gel formed. pH plays an essential role in the synthesis of both types of gels, for it conditions the degree of polymerization of the end product. A very basic pH is needed to synthesize both types of gels. pH values of over 11,7 are recommended for C-S-H gel synthesis,

geles C-S-H se recomiendan valores de pH superiores a 11.7, mientras que para las síntesis de geles N-A-S-H los valores de pH deberán ser superiores a 12.

5.-Las relaciones iniciales Ca/Si y Si/Al influyen directamente en las características del producto final siempre que se controle el pH de la reacción y se evite la carbonatación.

6.-El grado de polimerización del silicato sódico empleado en la síntesis condiciona las características composicionales del producto final. Cuando se parte de reactivos conteniendo unidades de silicio con bajos grados de condensación entonces se favorece la formación de geles más ricos en silicio.

7.-El control de la atmósfera de trabajo, (inerte o no) y el control de la fuente de silicato solubles y de la concentración de los reactivos empleados permite obtener geles con características muy próximas a los inicialmente programados. Así los geles C-S-H sintéticos pueden llegar a alcanzar relaciones Ca/Si y valores de MLC muy similares a las de un gel C-S-H obtenido en la hidratación de un cemento Pórtland. Con respecto a los geles N-A-S-H sintéticos también se pueden lograr relaciones Si/Al muy próximas a las que se describen en la activación alcalina de

while N-A-S-H gels required values of over 12.

5.-In the absence of carbonation and when pH conditions are controlled, the initial Ca/Si and Si/Al ratios affect the characteristics of the end product directly.

6.-The chemical composition of the end product is conditioned by the degree of polymerization of the sodium silicate used for synthesis. A low degree of condensation in the initial silicon-containing reagents favours the formation of gels with a high silicon content.

7.-By controlling the working atmosphere (inert or otherwise), the source of soluble silica and the concentration of the reagents used the gels formed exhibit characteristics very close to those initially programmed. Synthetic C-S-H gels can therefore be designed to have Ca/Si ratios and MLC values similar to those found in C-S-H gels resulting from Portland cement hydration. Similarly, Si/Al ratios can be obtained for synthetic N-A-S-H gels that are very close to the values described for the alkali activation of fly ash.

cenizas volantes.

8.-El método de síntesis escogido presenta muchas dificultades para la co-precipitación conjunta de ambos tipos de geles puros.

8.-The synthesis method chosen hinders the co-precipitation of the two types of pure gels.

En relación a los estudios de compatibilidad

Compatibility studies

A. Efecto de la adición de álcalis a los geles C-S-H durante las primeras etapas de reacción

A. Effect of adding alkalis to C-S-H gels in the early stages of reaction

1.-Altas concentraciones de álcalis produce en geles C-S-H frescos una degradación de los mismos en tiempos muy breves de reacción (72 horas).

1.-High alkali concentrations in fresh C-S-H gels occasion gel degeneration in the very short term (72 hours).

2.-La carbonatación de los geles C-S-H se intensifica notablemente por el contenido alcalino.

2.-C-S-H gel carbonation is greatly intensified when the alkaline content is high.

3.-El deterioro que experimentan los geles C-S-H en presencia de altas concentraciones de sosa puede ser debido a dos factores:

3.-The deterioration of C-S-H gels in the presence of high concentrations of caustic soda may be due to two factors:

➤ La carbonatación de los geles conduce a una polimerización de la sílice que genera un residuo de un gel de sílice.

➤ gel carbonation leads to silica polymerization, which in turn generates a silica gel residue.

➤ La alta concentración de sosa favorece la formación de un gel N-C-S-H.

➤ the high concentration of caustic soda favours N-C-S-H gel formation.

B. Efecto de la adición simultanea de álcalis y aluminio a los geles C-S-H durante las primeras etapas de reacción

B. Effect of simultaneously adding alkalis and aluminium to C-S-H gels in the early stages of reaction

1.-El gel C-S-H experimenta considerables modificaciones en presencia de álcalis y aluminio en las primeras etapas de reacción (72 horas)

1.-The C-S-H gel undergoes substantial change when alkalis and aluminium are present in the early stages of reaction (72 hours).

2.-La presencia de álcalis y aluminio promueve un incremento en el grado de condensación de las especies silicato (“crosslinking” Q^3 , $Q^2(nAl)$...) via tetraedros de aluminio en posiciones puente. El déficit de carga que se produce al sustituir un aluminio por un silicio esta satisfecho por la presencia de iones Ca^{2+} y Na^+ adsorbidos en la superficie.

2.-The presence of alkalis and aluminium furthers an increase in silicate species condensation (crosslinking Q^3 , $Q^2(nAl)$...) across tetrahedral aluminium bridges. The charge deficit generated when aluminium is substituted for a silicon atom is offset by the presence of Ca^{2+} and Na^+ ions adsorbed on the surface.

3.-La adición simultanea de álcalis y aluminio a los geles C-S-H, produce la formación de un aluminosilicato cálcico hidratado con composición y estructura similar a la strätlingita; para el caso de los gele C-S-H con una relación Ca/Si de 1.9 la composición química medida para este compuesto es diferente de la idealmente estequiométrica indicando la posibilidad de solución sólida entre la strätlingita y el gel C-S-H con cierta cantidad de aluminio sustituido. En el caso de los geles con relaciones iniciales Ca/Si menores, de 1.2, la composición química medida de este

3.-The simultaneous addition of alkalis and aluminium to C-S-H gels occasions the formation of a calcium aluminosilicate hydrate whose composition and structure are similar to those of strätlingite. For C-S-H gels with a Ca/Si ratio of 1,9, the chemical composition measured for this compound differs from the stoichiometric ideal. This is indicative of the possible existence of a solid solution between strätlingite and the C-S-H gel containing a certain amount of substitute aluminium. For gels with Ca/Si ratios of 1,2, the chemical composition measured for this

compuesto se encuentra más próxima a la de la strätlingita estequiométrica.

compound is closer to the stoichiometric composition of strätlingite.

C. En relación al efecto de la adición simultanea de álcalis , aluminio y sílice soluble a los geles C-S-H durante las primeras etapas de reacción

C. Effect of simultaneously adding alkalis, aluminium and soluble silica to C-S-H gels in the early stages of reaction

1.-La adición simultanea de álcalis, aluminio y sílice soluble provoca cambios estructurales en el gel C-S-H en cortos periodos de reacción.

1.-The simultaneous addition of alkalis, aluminium and soluble silica causes structural changes in the C-S-H gel in short reaction times.

2.-Tras la adición simultanea de los diferentes elementos al gel C-S-H se observa la presencia de dos fases:

2.-After the simultaneous addition of different elements to the C-S-H gel, two phases are observed:

a) Un gel C-S-H que incorpora aluminio en su composición : gel C-(A)-S-H de estructura lineal

a) A C-S-H gel with aluminium in its composition: linear C-(A)-S-H gel

b) Un gel (N,C)-A-S-H* de estructura tridimensional, producido por reacción entre el calcio del sistema, la sílice soluble y el aluminio

b) A three-dimensional (N,C)-A-S-H gel generated by a reaction involving the calcium in the system, the soluble silica and the aluminium.*

D. Efecto de la adición de calcio a los geles N-A-S-H durante las primeras etapas de reacción

D. Effect of adding calcium to N-A-S-H gels in the early stages of reaction

1.-La adición de calcio a los geles N-A-S-H produce cambios importantes en su composición química en las primeras etapas de reacción.

1.-The addition of calcium generates substantial changes in N-A-S-H gel composition in the early stages of reaction.

2.-El calcio entra fácilmente en la estructura del gel N-A-S-H; se produce una sustitución de sodio por calcio. El aluminosilicato alcalino evoluciona a un aluminosilicato cálcico ((N,C)-A-S-H), producto que conserva la estructura tridimensional del aluminosilicato sódico original

2.-The calcium is readily taken up by the N-A-S-H gel: sodium is replaced by calcium. The alkaline aluminosilicate evolves toward a calcium aluminosilicate ((N,C)-A-S-H), a product that maintains the three-dimensional structure of the original sodium aluminosilicate.

3.-Cuando se tiene calcio en el sistema en exceso, el porcentaje de este elemento analizado en los geles N-A-S-H es prácticamente el mismo (~15 %) independientemente de las relaciones iniciales Si/Al y Ca/Si.

3.-When excess calcium is present in the system, the percentage of this element in N-A-S-H gels remains practically unvaried (~15%) regardless of the initial Si/Al and Ca/Si ratios.

V. 5 BIBLIOGRAFIA

1. L.L Hench, J.K West, "The Sol-Gel Process", Chem. Rev. 90 (1990) 33-72
2. C.J. Brinker, G.W Scherer, "Sol-Gel Science", Ed. Academic Press, Boston (USA) (1990)
3. G. Engelhardt, D. Michel, "High-resolution solid -state RMN of silicates and zeolites", Ed. Wiley & Sons, New Delhi, India (1987)
4. M.J. Muñoz Aguado, "Síntesis de una sílice microporosa y la formación de membranas exclusivamente inorgánicas para el transporte molecular", Tesis Doctoral, Instituto de Ciencias Materiales de Madrid (CSIC), Madrid, España (1993)
5. R.A Nyquist, R. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Ed. Academic Press, New York, U.S.A (1971)
6. J. A Gadsden, "Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds", Ed. Butterworths, London U.K (1975)
7. R.K Iler, "The Chemistry of silica", Ed. John Wiley and Sons, New York, U.S.A (1979)
8. H.F.W. Taylor, "Cement chemistry", Ed. Academic Press London, U.K (1990)
9. P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art". J. Materials Science 42, (2007) 2917-2933
10. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo, "An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash", Cem. Con. Res. 37 (2007) 671-679
11. A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M Alonso, M.A.G. Aranda, "Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction", Fuel 85 (2006) 1960-1969
12. Handbook of Chemistry and Physics, 49th Edition, Ed. The Chemical Rubber CO Cleveland, U.S.A (1968)
13. H. Matsuyama, J.F. Young, "Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution", Adv. Cemen. Res. 12 (2000) 29-33.

14. Ping Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe; P.F. Mcmillan , X. Cong, “Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy” J. Am. Ceramic. Soc. 82, 3 (1999) 742-748
15. F.P. Glasser, S.Y. Hong, “Thermal treatment of C-S-H gel at 1 bar H₂O pressure up to 200°C”. Cem Concr. Res. 33 (2003) 271-279
16. J.J. Chen, J.J Thomas, H.F.W Taylor, H.M. Jennings, “Solubility and structure of calcium silicate hydrate”, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1499-1519
17. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Alkali Activated Fly Ashes. Structural studies through Mid-Infrared Spectroscopy”. Microp. Mesop. Mat. 86 (2005) 207-214
18. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Alkali activation of fly ashes. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I. FTIR study” Microp. Mesop. Mat (2007) 106, 180-191
19. W. K .W Lee, J .S J Van Deventer, “Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates” Langmuir 19(21) (2003) 8726-8734
20. H. Rahier, Brüssel, “Formation, molecular structure and thermal properties of geopolymers”, Workshop on Geopolymer Binder –Interdependence of composition, structure and properties” Weimar, Germany (2006)
21. W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita, “Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures” J. Molecular Structure, 511-512 (1999) 251-257.
22. M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, “Ring in the structure of silicate glasses” J. Molecular Structure, 511-512 (1999) 281-285
23. M. Criado, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Caracterización mediante FTIR de los productos de reacción obtenidos en la activación alcalina de cenizas volantes”, IX Congreso Nacional de Materiales, Vol. 2. Vigo, España (2006) 881-884
24. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and M. Criado. “Geopolymers: one only chemical basis, some different microstructures”, Mater Construct., 54, 275 (2004), 77-91
25. P.A Slegers, P. G. Rouxhet, “Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate”, Cem. Conc. Res. 6 (1976) 381-388
26. X. Cong, R. J Kirkpatrick, “²⁹Si MAS NMR Study of the Structure of a Calcium Silicate Hydrate”, Advn. Cem. Bas. Mat, 3 (1996) 144-156

27. P. Faucon, A. Delagrave, J.C. Petit, C. Richet, J.M. Marchand, H. Zanni, "Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio", *J. Phys Chem B*, 103 (1999) 7796-7802
28. I.G Richardson, A.R Brough, G.W Groves, C.M Dobson, "The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) ", *Cem. Con. Res.* 5 (1994) 813-829
29. M.W Grutzeck, "A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H)", *Mat. Res. Innovat* (1999) 3:160-170
30. D.E. Macphee, E.E. Lachowski, F.P. Glasser, "Polymerization effects in C-S-H: implications for Portland cement hydration", *Adv. Cem. Res.*, 3 (1988) 131-137
31. H.F.W Taylor, "Proposed structures for calcium silicate hydrate gel" *J. Am. Ceram Soc.* 69 (1986) 464-467
32. I.G Richardson, G.W Groves, "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes", *Cem. Con. Res.* 22 (1992) 1001-1010
33. J. Davidovits, "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials", *J. Thermal Anal.* 37: (1991) 163
34. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, and J. Sanz, "Alkaline activation of fly ashes. An NMR study of the reaction products". *J. Am. Ceramic Soc.* 87, (2004) 1141-1145.
35. P. Duxon, J.L Provis, G.C Lukey, F. separoviv, J.S.J Van Deventer , "²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels" *Langmuir* 21 (8) (2005) 3028-3036
36. A. Fernández-Jiménez , A. Palomo, " Activation of Fly Ashes: A General View" 8th CANMET/ACI International Conference on Fly ash, silica fume, slag and natural Pozzolans in Concrete, Ed. V.M. Malhotra, Las Vegas U.S.A (2004) 23-29
37. A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T Blanco, "Alkali-activated fly ashes. A cement for the future", *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323-1329.
38. F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, "Química Analítica Cualitativa", Ed. Paraninfo Madrid, España (1998)
39. M. Criado, "Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble" Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España (2007)

40. S.A.S El-Hemaly, T. Mitsuda, H.F.W Taylor, “Synthesis of normal and anomalous tobermorites” *Cem. Conc. Res.* 7 (1977) 429-438
41. L. Black, A. Stumm, K. Garbev, P. Stemmermann, K. R. Hallam, G.C Allen, “ X-ray photoelectron spectroscopy of aluminium-substituted tobermorite”, *Cem. Con. Res.* 35 (2005) 51-55
42. S. Takashima, *Semento Gijutzu Tempo XII*, (1958) 12-13
43. F. Treviño and M. T Blanco, “Determinación de la composición mineralógica del clinker por microscópica cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X”, *Materiales de la Construcción*, 190-191 (1983) 103-114
44. S. K. Lee, J. F. Stebbins, “The degree of aluminium avoidance in aluminosilicate glasses”, *American Mineralogist*, 84 (1999) 937-945
45. S. Kwan, J. LaRosa-Thompson, M. W. Grutzeck, “Structures and Phase Relations of Aluminum-Substituted calcium Silicate Hydrate”, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 967-971
46. S. Kwan, J. LaRosa, M. Grutzeck, “²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Study of Strätlingite”, *J.Am.Ceram.Soc.* 78 (1995) 1921-26
47. G.K Sun, J. F. Young, RJ Kirkpatrick, “The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples”, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 18-29
48. C.K Yip, G.C Lukey, J.S.J van Deventer, “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”, *Cem. Con. Res.* 35 (2005) 1688-1697
49. S. Alonso, A. Palomo, “Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures”, *Cem. Con. Res.* 31 (2001) 25-30
50. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M Ordoñez, M.C Naranjo, “OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration”, *J. Mater. Sci.* (2007) 2958-2966
51. S. Komarneni, E. Breval, D.M Roy , R. Roy , “Synthesis and characterization of a 12.6 Å calcium silicate hydrate”, *Cem. Concr. Res.* (1986) 580-586
52. L. Black, K. Garbev, G. Beuchle, P. Stemmermann, D. Schild, “X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrates synthesised by reactive milling”, *Cem. Con. Res.* 36 (2006) 1023-1031
53. P. Colomdet, A.R. Grimmer, “Application of NMR Spectroscopy to Cement Science”. Ed. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Holland (1994)

54. P. Duxson “The structure and Thermal evolution of metakaolin geopolymers”, Tesis Doctoral, (Department of Chemical and Biomolecular Engineering), The University of Melbourne, Melbourne Australia (2006)
55. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz “The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes”, *Microp. Mesop. Mat.*, 91 (2006) 111-119.
56. B. Nelson, “Effects of Na₂O on calcium silicate hydrates at elevated temperatures” , *Cem. Concr. Res.* 7 (1977) 687-694
57. E.A Blakeman, J.A Gard, C.G Ramsay, H.F.W Taylor, “Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water”, *J Appl Chem Biotechnol* 24 (1974) 239-245
58. Sung-Yoon Hong and F.P Glasser, “Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase”, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1893-1903
59. Sung-Yoon Hong, F.P. Glasser, “Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina”, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002), 1101-1111
60. W. Nocún-Wczelick, “Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicates hydrates”, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1759-1767
61. S. Martínez-Ramírez, A. Palomo, “OPC hydration with highly alkaline Solutions” *Ad. Cem. Res.* ,13 (2001) 123-129
62. S. Martínez-Ramírez, A. Palomo, “Microestructure studies on Portland cement pastes obtained in highly alkaline environments”, *Cem. Con. Res.* 31 (2001) 1581-1585
63. Kobayashi, Y. Uno, “Influence of alkali on carbonation of concrete. Part I. Preliminary Test with mortar specimens”, *Cem. Concr. Res.* 19 (1988) 821-826
64. K. Kobayashi, Y. Uno, “Influence of alkali on carbonation of concret. Part II: Influence of alkali in cement rate of carbonation of concrete”, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 619-622
65. K. Garbev, P. Stemmermann, L. Black, C. Breen , J. Yarwood, B. Gasharova, “Structural Features of C-S-H (I) and Its carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases”, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 900-907
66. L. Black, C. Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, B. Gasharova “Structural Features of C-S-H (I) and Its carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study. Part II: carbonated Phases”, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 908-917.

67. L. Black, K. Garbev, P. Stemmermann, K. R. Hallam, G. Allen, Characterization of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy, *Cem. Con. Res.* 33 (2003) 899-911
68. Xiaoqiang Hou, R.J. Kirkpatrick, "Structural Investigations of Alkali Silicate Gels", *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 4 (2005) 943-948
69. I.V. Belitsky, "The role and behaviour of alkaline activators in the slag-alkaline cement based on soluble silicate glass", *Proceedings of the 3rd Beijing International Symposium on Cement and Concrete*, Beijing, China (1993)
70. J. Malolepszy, "Alkali activated cementitious materials setting and hardening", *Proceedings of the 3rd International Congress on the Chemistry of Cement*, Beijing, China (1993)
71. H.F.W. Taylor, "Nanostructure of C-S-H: current status", *Adv. Cem. Based Mater.* 1 (1993) 38-46
72. H. Zanni, L. Fernández, R. Couty, P. Barret, A. Nonat, D. Bertrandie, "NMR study of concrete alkali-aggregates reaction", en el libro (P. Colombet, A.R. Grimmer, *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*), Ed. Gordon and Breach Science Publishers, Berlin, Germany (1994)
73. P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit, "Triple-Quantum Two-Dimensional ^{27}Al Magic Angle Nuclear magnetic Resonance Study of the Aluminium incorporation in Calcium Silicate Hydrates", *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12075-12082
74. I.G. Richardson, A. R. Brough, R. Brydson, G.W. Groves, C.M. Dobson, "Location of aluminum in substituted calcium silicate Hydrate (C-S-H). Gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS", *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2285-2288
75. M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, "Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation", *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2280-2287
76. M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, "A new aluminium-hydrate phase in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy", *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 3-17
77. H.G. Midgley, P.B. Rao, "Formation of Stratlingite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to the hydration of high alumina cement", *Cem. Concr. Res.* 8 (1978) 169-172

78. M. Nofz, G. Engelhardt, F.G. Wihsmann, K. Forkel, M. Mägi, E. Lippmaa, “Einfluß Des Netzwerkwandlers auf die ^{29}Si -NMR-Chemische Verschiebung in Alkali- und Erdalkalialumosilicatgläsern“, Z. Chem, 26 (1985) 221-22

***VI. CONSIDERACIONES
FINALES Y FUTURAS
LINEAS DE INVESTIGACIÓN***

VI. CONSIDERACIONES FINALES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

VI.1. CONSIDERACIONES FINALES

La posibilidad de emplear sistemas cementantes alternativos al cemento Pórtland, derivados de la mezcla de cemento con elevados contenidos de ceniza, y activados alcalinamente a temperatura ambiente se ha hecho patente a lo largo de esta investigación.

El estudio sistemático del efecto de los diferentes elementos en los geles sintéticos C-S-H y N-A-S-H, ha demostrado ser una herramienta muy útil para comprender los mecanismos que controlan la precipitación de los complejos productos de reacción obtenidos en las muestra “reales”.

La presencia de sílice soluble en el sistema es determinante en la formación del tipo de producto formado. En la Fig. VI.1 se muestra un diagrama ternario Ca-Si-Al (Ver Fig. VI.1) en el cual se han representado los rangos de composición química de los diferentes geles obtenidos en la activación alcalina de las mezclas ceniza/cemento. Junto con estos geles se representan en el mismo diagrama los rangos de composición química de los geles sintéticos estudiados en el capítulo V de esta tesis doctoral. Los geles representados son:

- Los geles control C-S-H y N-A-S-H
- Los geles obtenidos de la co-precipitación conjunta (geles “mezcla”)
- Los geles obtenidos en la adición de álcalis, aluminio y sílice soluble a geles C-S-H
- Los geles obtenidos en la adición de calcio a los geles N-A-S-H

En el caso de los geles C-S-H y N-A-S-H, tanto los obtenidos en las mezclas reales como en los polvos sintéticos, estos se sitúan respectivamente a lo largo de la línea Ca-Si y Al-Si. Sin embargo, el resto de los geles estudiado tanto en las muestras “reales” como en los polvos sintéticos se sitúan en la parte interna del diagrama.

Si centramos la atención en los geles obtenidos en la activación alcalina de los cementos híbridos (puntos MW2, MW28 y MW365, Fig. VI.1) se observan que estos ocupan las zonas 1 y 2 del diagrama. Los geles situados en la Zona 2 corresponderán con geles tipo C-(A)-S-H

(geles C-S-H con aluminio en su composición), mientras que los situados en la Zona 1, se asocian a geles con una composición y microestructura muy diferente a los anteriores, son geles (N,C)-A-S-H, de estructura tridimensional, en los cuales el calcio ha sustituido pracialmente al sodio, cambiando la composición química del gel original (N-A-S-H) pero sin modificar significativamente su microestructura.

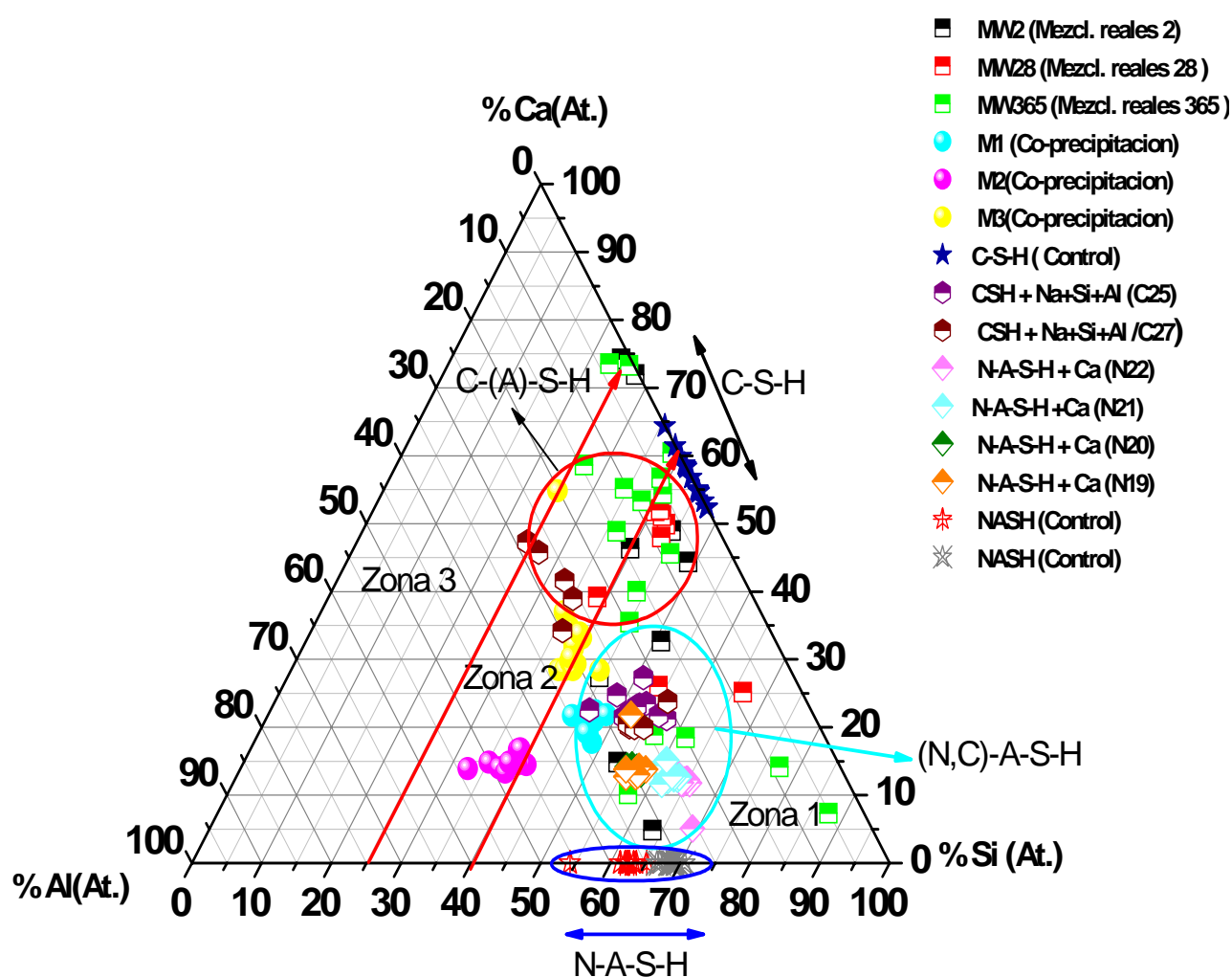


Fig. VI. 1 Diagrama ternario Si-Ca-Al donde se representan los rangos de composición química de los diferentes geles obtenidos tanto en los sistemas cementantes reales como en las muestras sintéticas.

Los geles obtenidos en el ensayo de co-precipitación conjunta de gel C-S-H y N-A-S-H, se sitúan en las Zonas 1 y 2 del diagrama ternario. Solo el gel M1, estaría en el rango de composición de un gel (N,C)-A-S-H. En función de las condiciones de síntesis (relaciones Ca/Si y Si/Al y pH del medio), los geles formados estarán constituidos por un único gel (M1) o mezclas de diferentes compuestos (geles M2 y M3).

Para los geles obtenidos tras estudiar el efecto de la adición simultanea de álcalis , aluminio y sílice soluble, de nuevo se detecta que se obtienen dos tipos de geles con diferentes estructuras, geles C-(A)-S-H, que se sitúan en la zona 2 del diagrama y geles (N,C)-A-S-H (3D), situados en la Zona 1.

Finalmente cuando se estudian los rangos de composición química de los geles obtenidos tras la adición de calcio a los geles N-A-S-H se observa que también estos se sitúan en la Zona 1 del diagrama; es decir, son geles (N,C)-A-S-H (con estructuras 3D) y con composiciones químicas ligeramente diferentes a la que presentan los geles (N,C)-A-S-H obtenidos en los geles C-S-H.

En definitiva, a lo largo de esta investigación se ha demostrado que es posible reproducir con los polvos sintéticos los resultados obtenidos en la activación alcalina de cementos híbridos.

V I.2 LINEAS DE FUTURO

De la investigación presentada en esta tesis doctoral y de la experiencia adquirida a lo largo de estos años de estudio han surgido una serie de preguntas que permiten a establecer las posibles líneas de investigaciones futuras. En este sentido proponemos:

I. En relación a los sistemas constituidos por mezclas ceniza/cemento

- 1) Estudios de la cinética de reacción de los sistemas híbridos mediante calorimetría de conducción isoterma.
- 2) El empleo de otros tipos de activadores alcalinos (tanto sólidos como líquidos) entre los que se pueden destacar los silicatos sódicos sólidos, disoluciones de

KOH, carbonatos...Así como el estudio de estos sistemas tras su activación mecánica (molienda conjunta del cemento y la ceniza).

- 3) Optimización de las relaciones ceniza/cemento y mezcla de sólidos / activador para conseguir una mejora en el desarrollo de las resistencias mecánicas.
- 4) Búsqueda de elementos que estimulen la solubilidad tanto de las fases anhidras del cemento Portland, como de la ceniza (posible adición de aluminio soluble al sistema).
- 5) Estudios mediante NMR de los productos obtenidos en la activación alcalina de los sistemas híbridos “ceniza /cemento”.

II. En relación a los geles sintéticos

A. Condiciones de síntesis

- 1) El empleo de otros reactivos como fuente de aluminio y calcio (evitando los nitratos) que no impliquen reducciones en los valores del pH.
- 2) Aumentar el rango de las composiciones de estudio (relaciones Ca/Si y Si/Al) tanto de los geles C-S-H como de los geles N-A-S-H .
- 3) Ampliar los rangos composicionales en el estudio de los geles mezcla.
- 4) El empleo de otra fuente de silicato soluble con diferentes grados de condensación y diferentes tipos de unidades silicatadas.
- 5) Estudios de estabilidad de los geles a elevadas temperaturas (>de 85° C).

B. En relación a los estudios de compatibilidad

- 1) Estudios cinéticos en torno al efecto de los diferentes elementos sobre los geles C-S-H y N-A-S-H a través de calorimetría de conducción.
- 2) Estudios mediante NMR en torno al papel del agua y los OH⁻ en la microestructura que forman los geles C-S-H y los geles N-A-S-H.
- 3) Estudios relacionados con la influencia de otros elementos tales como: SO₄²⁻, K⁺, PO₄³⁻, Mg²⁺... (presentes como elementos minoritarios en los cementos Portland) en los geles sintéticos C-S-H y N-A-S-H.

VI. FINAL REMARKS AND FUTURE LINES OF RESEARCH

VI.1 FINAL REMARKS

Throughout the research described here, proof has been gathered of the feasibility of replacing Portland cement with alternative cementitious systems consisting of blends of cement and high proportions of fly ash, alkali activated at ambient temperature.

The systematic study of the effect of different elements on synthetic C-S-H and N-A-S-H gels proved to be a very useful approach to understand the mechanisms that govern the precipitation of the complex reaction products obtained in “real” samples.

The presence of soluble silica in the system largely determines the type of product formed. The Ca-Si-Al ternary diagram in Figure VI.1 shows the compositional intervals for the gels obtained during the alkali activation of fly ash/cement blends. The same diagram also shows the compositional intervals for the synthetic gels studied in Chapter V of this thesis. The gels represented are:

- The control C-S-H and N-A-S-H gels
- The co-precipitation (“mix”) gels
- The gels obtained when alkalis, aluminium and soluble silica are added to C-S-H gels
- The gels obtained when calcium is added to N-A-S-H gels

The C-S-H and N-A-S-H gels obtained in real samples and synthetic powder mixes are located along the Ca-Si and Al-Si lines, respectively. The rest of the “real” and synthetic sample gels studied, however, are located on the inner part of the diagram.

The gels obtained from the alkali activation of hybrid cements (points MW2, MW28 and MW365, Figure VI.1) occupy zones 1 and 2 of the diagram. The gels located in Zone 2 are C(A)-S-H type gels (C-S-H gels with aluminium in their composition), whose composition and microstructure differ substantially from the gels located in Zone 1, which are (N,C)-A-S-H gels. The latter have a three-dimensional structure in which calcium partially replaces

sodium, changing the chemical composition of the original gel (N-A-S-H) but without significantly modifying its microstructure.

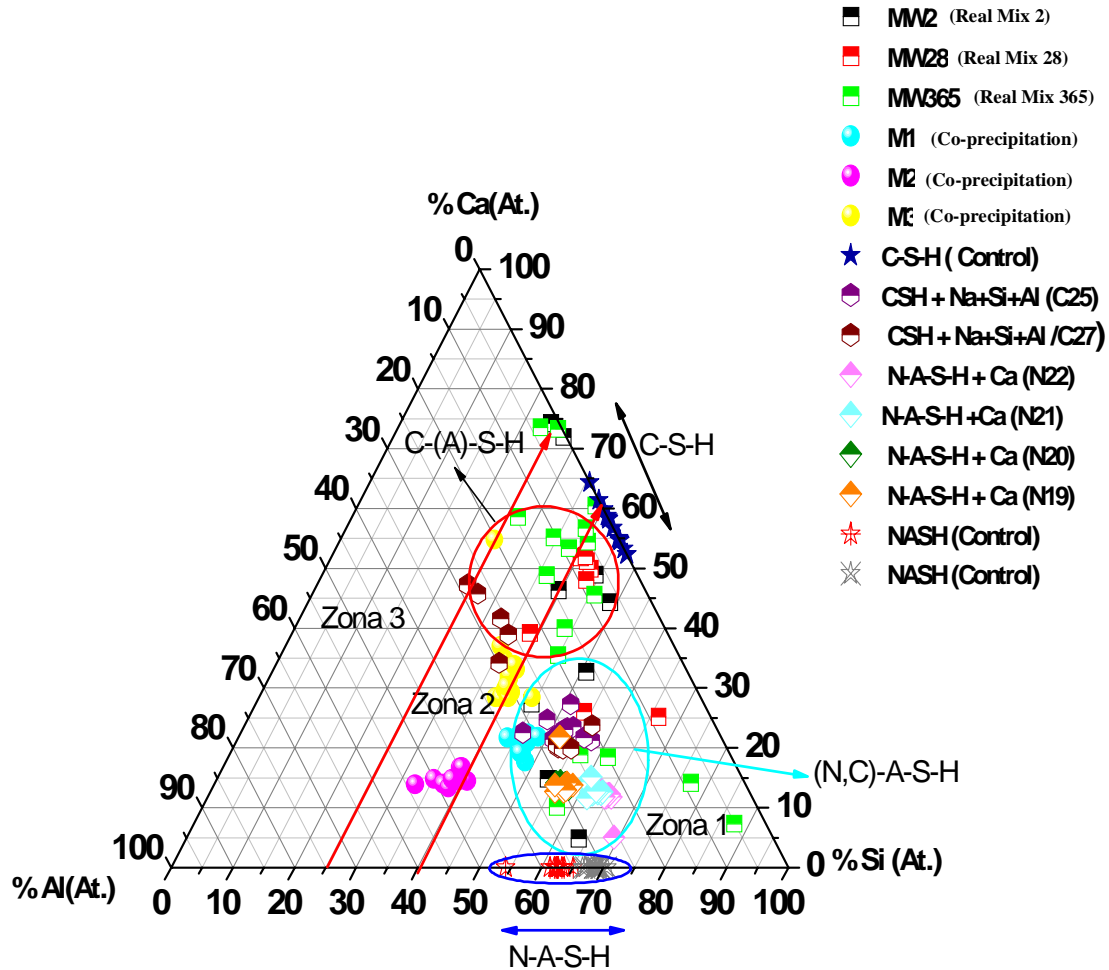


Fig. VI.1 Ca-Si-Al ternary diagram showing the compositional intervals of the gels obtained in real cementitious systems and synthetic samples.

The gels obtained in the C-S-H and N-A-S-H co-precipitation trial are located in Zones 1 and 2 of the ternary diagram. Only gel M1 falls within the compositional interval for a (N,C)-A-S-H gel. Depending on the synthesis conditions (Ca/Si and Si/Al ratios and pH), the gels formed comprise a single gel (M1) or mixes of different compounds (M2 and M3).

The simultaneous addition of alkalis, aluminium and soluble silica leads to two types of gels with different structures: C(A)-S-H gels, located in Zone 2 on the diagram, and (3D) (N,C)-A-S-H gels, located in Zone 1.

Finally, the compositional intervals of the gels obtained when calcium is added to N-A-S-H gels also locates them in Zone 1 of the diagram. In other words, they are three-dimensional (N,C)-A-S-H gels with chemical compositions that differ slightly from the compositions found for the (N,C)-A-S-H gels obtained from C-S-H.

In a word, this research has shown that the results of alkali activating hybrid cements can be reproduced with synthetic powders.

VI.2 FUTURE LINES OF WORK

The research discussed in this thesis and the experience acquired on the occasion of its preparation have raised a series of questions that may define possible future lines of research, such as:

I. Mixed fly ash/cement systems

- 1) Isothermal conduction calorimetry studies of hybrid system reaction kinetics.
- 2) The use of other types of (solid and liquid) alkali activators, and more specifically solid sodium silicates, KOH solutions, carbonates... and the study of these systems after mechanical activation (joint grinding of cement and ash).
- 3) Optimization of fly ash/cement and solid blend/activator ratios to enhance the development of mechanical strength.
- 4) Identification of elements that stimulate solubility of both the anhydrous phases of Portland cement and the fly ash (possible addition of soluble aluminium).
- 5) NMR studies of the products obtained from alkali activating hybrid fly ash/cement systems.

II. Synthetic gels

A. Synthesis conditions

- 1) The use of other reagents as a source of aluminium and calcium (avoiding nitrates) that do not lower the system pH.
- 2) Broadening of the range of compositions studied (Ca/Si and Si/Al ratios) for both C-S-H and N-A-S-H gels.
- 3) Broadening of the compositional intervals in the study of mixed gels.
- 4) Use of other sources of soluble silica with different degrees of condensation and types of silicated units.
- 5) Gel stability at high temperatures ($>85\text{ }^{\circ}\text{C}$).

B. Compatibility studies

- 1) Conduction calorimetry-mediated kinetic studies on the effect of different elements on C-S-H and N-A-S-H gels.
- 2) NMR studies on the role of water and OH^- in C-S-H and N-A-S-H gel microstructure.
- 3) Studies on the effect of other elements such as: SO_4^{2-} , K^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} ... (present as minority elements in Portland cements) on C-S-H and N-A-S-H gels.

VII. ARTICULOS Y PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

❖ ARTICULOS¹

- I. García-Lodeiro , A. Palomo , A. Fernández-Jiménez, “Alkali–aggregate reaction in activated fly ash systems”, Cem. Con. Res. 37 (2007) 175-183
- II. A. Fernández-Jiménez , I. García-Lodeiro ,A. Palomo, “Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials”, J Mater Sci 42 (2007) 3055–3065
- III. Ines García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez , M. Teresa Blanco , Ángel Palomo, “FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H”, J Sol-Gel Sci Technol 45 (2008) 63–72
- IV. I. García Lodeiro, D.E Macphee , A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, “Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis” Cem. Con. Res. (Enviado 2008)
- V. I. García Lodeiro, D.E Macphee , A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium” (Enviado 2008)

PARTICIPACIONES EN CONGRESOS²

- I. I. García- Lodeiro, A.Palomo and A. Fernández-Jiménez, “Alkali-aggregate reaction in alkali-activated fly ash concrete” International Conference concrete and Reinforced Concrete (RILEM) Moscú , (2005) (Presentacion oral)
- II. I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, “AAR in (Portland Cement-Free) Alkali Activated Fly Ash Mortars”, 12th International congress on the chemistry of cement, Montreal, Canada (2007) (POSTER)
- III. I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco-Varela and A. Palomo, “Synthesis and characterization of cementitious gels (C-S-H and N-A-S-H). Compatibility Studies”, 12th International congress on the chemistry of cement, Montreal, Canada (2007) (Presentacion Oral)
- IV. I. García-Lodeiro, D.E. Macphee, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Effects of adding alkalis and aluminium to fresh synthetic C-S-H gels” 27th Cement and Concrete Science Conference London, UK (2007) (Presentacion Oral)
- V. I. García-Lodeiro, D.E Macphee, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, “Efecto de la adición de álcalis, aluminio y sílice soluble en geles C-S-H sintéticos”, X Congreso Nacional de Materiales, Donostia - San Sebastián (2008) (POSTER)

¹ Los artículos completos se muestran a continuación

² Se muestra la primera hoja de las presentaciones en congreso

VII. ARTICULOS Y PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

- VI. I Garcia-Lodeiro, A Fernandez-Jimenez, A Palomo, D.E Macphee, “Preliminary investigations of phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ” 28th Cement and Concrete Science Conference, Manchester, UK (2008) (Presentacion Oral)

Alkali–aggregate reaction in activated fly ash systems

I. García-Lodeiro*, A. Palomo*, A. Fernández-Jiménez

Eduardo Torroja Institute (CSIC), Serrano Galvache 4 - 28033 Madrid, Spain

Received 22 November 2005; accepted 2 November 2006

Abstract

Certain aspects of the durability of a new cementitious material, alkali activated fly ash, are addressed in this article; specifically, a series of findings relating to the alkali-silica reaction are reported. The approach adopted in the study was to compare the new cementitious systems to analogous Portland cement mortars using aggregates of differing reactivity and a procedure based on the test described in ASTM standard C 1260. The results of SEM/EDX and XRD analysis of the materials showed that activated fly ash mortars performed better than the Portland cement equivalents.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Alkali-activated fly ash; Alkali–aggregate reaction; NBRI test

1. Introduction

Today Portland cement concrete is the construction material *par excellence*. Its cost-effectiveness, mechanical strength and durability have made it indispensable to the construction industry. The exceptionally high temperatures (1400–1500 °C) required, however, make Portland cement production a very costly, energy-intensive process. In addition, large amounts of CO₂, one of the main greenhouse gases, are released into the atmosphere during clinker manufacture. Finally, the durability of traditional Portland cement concrete is limited by a number of factors, most prominently the developments associated with the alkali–aggregate reaction. In light of these problems, the scientific community has undertaken to seek new processes, technologies and materials to provide the construction industry with alternative binders.

The alkali–aggregate reaction is a chemical process involving alkaline oxides generally deriving from the alkalis in the cement and certain forms of reactive silica present in the aggregate. Silex is one of the many types of aggregate that may give rise to the ASR. The mineralogical composition of this compound may vary from opaline to cryptocrystalline silica and

from chalcedony to microcrystalline quartz. In alkaline environments, these forms of silica are susceptible to attack, ultimately leading to the dissolution of the aggregate. Such mineralogical forms are, in fact, regarded to be potentially reactive [1–3]. And there is evidence to suggest that a certain concentration or proportion of reactive aggregate, if combined with a given amount of inert aggregate, prompts maximum expansion giving rise to what is known as the concept of the “pessimum” proportion effect [1,4,5].

One measure that has been successfully used to control ASR-induced expansion is the partial replacement of Portland cement with fly ash [6–9]. The role of the ash in curbing expansion is attributed to a number of factors, including the reduced alkalinity in the solution saturating the concrete pores, the lower available calcium content in the system and so on. The presence of calcium has long been controversial and even today the role played by that element in alkali–aggregate reaction mechanisms is poorly understood [10–13].

The present article reports on research focusing on a new binder known as alkali-activated fly ash (AAFA). In mortar and concrete made with such binders, Portland cement can be 100% replaced with fly ash and the mixing water with an alkaline solution [14,15]. Alkali activation of fly ash is a chemical process in which the vitreous component of this industrial by-product is converted into a compact material with cementitious properties. The primary reaction product is a three-dimensional

* Corresponding authors. Tel.: +34 913020440; fax: +34 913026047.

E-mail addresses: iglodeiro@ietcc.csic.es (I. García-Lodeiro),
palomo@ietcc.csic.es (A. Palomo).

Table 1
The granulometry distribution of the aggregate used

Sieve size		
Passing	Retained on	Mass, %
4 mm	2 mm	10
2 mm	1 mm	25
1 mm	500 μm	25
500 μm	250 μm	25
250 μm	125 μm	15

alkaline aluminosilicate gel whose silicon tetrahedra are co-ordinated with aluminium tetrahedra. Crystalline zeolites such as herschelite, hydroxysodalite and so on are obtained as secondary products [16–18].

Alkaline cements and concretes, in general, are characterized by high alkali content but also by low calcium content. As a result of all the foregoing, these materials might be expected to exhibit a different behaviour than Portland cement with respect to the alkali–aggregate reaction.

The purpose of the present study, then, was to evaluate the performance of these new alkaline binders (made with a class F, low calcium content fly ash) in the context of the ASR and compare their behaviour to the findings for traditional Portland cement concrete. The experimental approach involved using aggregates with different degrees of reactivity, among them a “pessimum” proportion aggregate mix.

2. Experimental

2.1. Materials

The materials used in this study were as follows:

- Class F (according to ASTM standard C 618-03) fly ash from a Spanish steam power plant.
- Type I low alkali content Portland cement from a Spanish cement factory.
- Arcosic sandstone with carbonatic cement (Siliceous aggregate) commonly used to manufacture concrete.
- Reactive opal aggregate supplied by CELITE, S.A.

The aggregate was crushed, ground and sieved to the particle size distribution shown in Table 1. Table 2 gives the chemical characteristics of the raw materials used. Ash composition was determined as recommended in Spanish standards UNE 80-125-88 and UNE 80-225-93. Cement and aggregate chemical composition was established with a PHILIPS PW 1404 X-ray fluorescence spectrometer. The prime materials were also

Table 3
Mortar features

Mix	(1) SA content (g)	(2) RA content (g)	OPC content (g)	Fly ash content (g)	Activator	(3) L/S ratio
OPC1	1350	0	600	0	–	0.47
OPC2	0	1350	600	0	–	0.47
*OPC3	1215	135	600	0	–	0.47
FA1	1350	0	0	600	Na(OH) 8M	0.47
FA2	0	1350	0	600	Na(OH) 8M	0.47
*FA3	1215	135	0	600	Na(OH) 8M	0.47

(1) Siliceous aggregate; (2) opal aggregate (3) water/cement ratio or solution/ash ratio in fly ash systems. *In OPC 3 and FA3 mortars, the siliceous and opal aggregates were mixed in a proportion of 90:10 by weight to induce the “pessimum” proportion effect [5,19].

characterized for mineralogy and microstructure with a PHILIPS PW 1710-LINK X-ray diffractometer.

2.2. Method

2.2.1. Mortars preparation

The method used to evaluate the possible appearance of the ASR in the specimens was based on ASTM standard C1260-94. This method estimates the deterioration that the ASR may potentially cause in cement mortars in 16 days. The procedure described in the standard was modified slightly in the present study in terms of the aggregate grain size distribution used, (see Table 1), and the temperature, which was 85 °C instead of the recommended 80 °C.

The mortar specimens were made with the aggregates described above. Three series of specimens were prepared. The first series contained 100% siliceous aggregate, the second 100% opal aggregate and the third a siliceous+opal aggregate mix in a proportion of 90:10 by weight to induce the “pessimum” proportion effect.

Prismatic (2.5×2.5×28.5 cm) specimens were made from the materials to be tested, Portland cement mortars (as a control) and (Portland cement-free) alkali-activated fly ash mortars.

2.2.2. Mortars curing

OPC Mortars: The (deionized) water/cement ratio used in the Portland cement mortars was 0.47 (see Table 3). After an initial curing in a chamber at 21 °C and 99% relative humidity for 24 h, the prisms were de-moulded, immersed in water and stored in sealed containers in an oven at 85 °C for a further 24 h.

Table 2
Chemical composition of the raw materials

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O*	Insol.	L.O.I.	Total
Fly ash	1.79	26.42	54.42		0.01	3.21	7.01	2..57	0.78	2.19	99.44
Portland cement	1.01	3.31	21.5	0.08	2.93	66.2	2.67	0.46		1.44	99.80
Siliceus aggregate	0.93	6.94	48.5	0.06	0.06	21.1	2.58	1.57		17.4	99.62
Opal aggregate	0.98	0.49	84.0	0.03	0.02	6.02	0.44	0.06		8.44	100

*Na₂Oe: weight percentage Na₂O+0.658 weight percentage K₂O.

AAFA Mortars: An 8 M solution of NaOH was used as the activator to make the fly ash mortar, which was mixed in the same way as the Portland cement. The “solution/ash” ratio was 0.47. After mixing, the specimens (in their respective moulds) were placed in an oven where the mortars were cured for 20 h at 85 °C in high humidity conditions. Finally, they were removed from their moulds.

2.2.3. Accelerated mortar bar method

After their respective curing processes, both the Portland cement and activated fly ash mortar specimens were immersed in a 1 M NaOH solution and stored in sealed containers in an oven at 85 °C. The specimens were routinely measured for length throughout the duration of the test to determine ASR-induced expansion.

Finally, at the ages of 16 and 90 days, the specimens were studied and characterized by SEM/EDX (with a JEOL JSM 5400 microscope fitted with a LINKS-ISIS energy dispersive microanalysis system) and XRD with the PHILIPS diffractometer mentioned above.

3. Results

3.1. XRD characterization of initial materials

XRD analysis (Fig. 1(a)) showed that the siliceous aggregate (SA) consisted primarily of quartz and calcite, together with small quantities of plagioclases and micas. A small amount of dolomite was also observed. The diffractogram for the opal aggregate (RA) showed opal (amorphous silica) to be the prevailing phase. Small amounts of quartz and calcite were likewise detected in this aggregate, see Fig. 1(a).

Unsurprisingly, the XRD analysis of the Portland cement revealed that the majority phase was alite (tricalcium silicate). The other phases normally present in Portland cement were also observed: belite, gypsum and the interstitial phase (aluminates and ferrites) (Fig. 1(b), OPC).

XRD analysis of the fly ash, in turn, showed that it consisted essentially in a vitreous phase, although minority quartz and

mullite crystalline phases were also identified, along with small quantities of hematite (Fig. 1(b) FA).

3.2. Determination of mortar prism expansion

Expansion patterns were determined for each and every one of the mortars listed in Table 3. The expansion curves for the cement and activated fly ash mortars with siliceous aggregate (OPC1 and FA1) are given in Fig. 2(a), (b) depicts the results for cement mortars made with opal aggregate (due to the immediate deterioration of the specimens, no data could be obtained for mortar FA2). Lastly, the expansion curves for cement and activated ash mortars made with a mixed siliceous-opal aggregate (90:10 by weight, or “pessimum” proportion) are shown in Fig. 2(c). All the prisms were tested as stipulated in the standard (ASTM C 1260-94).

A comparison of Fig. 2(a), (b), (c) shows that for Portland cement mortar, the greatest expansion was recorded with the “pessimum” proportion aggregate mix, (system OPC3). After only 4 days of immersion in the 1 M NaOH solution at 85 °C, the material had expanded more than the limit allowed in the standard (0.1%). Moreover, even when 100% theoretically non-reactive siliceous aggregate was used (system OPC1); the expansion limit was also exceeded in a short period of time (9 days). After 90 days (see Fig. 2(d)), typical ASR map cracking could be seen across the entire surface of the specimen. This should be interpreted to mean that, contrary to the initial hypothesis, the siliceous aggregate is “moderately” reactive (this was verified by a petrographic analysis of the aggregate conducted in a previous study, when the presence of small amounts of stressed quartz was detected [19]). Finally, when 100% opal aggregate was used (system OPC2), the expansion limit was reached on the 16th day. Initially, expansion in this system appeared later than in system OPC1. However, at the age of 56 days, the specimens were so severely deteriorated that expansion could not be measured (Fig. 2(f)).

When fly ash mortars were prepared with 100% siliceous aggregate (FA1), by contrast, the expansion limit was not exceeded even after 90 days, see Fig. 2(a). Fig. 2(e) shows that in fact the fly ash system specimens were in perfect condition at

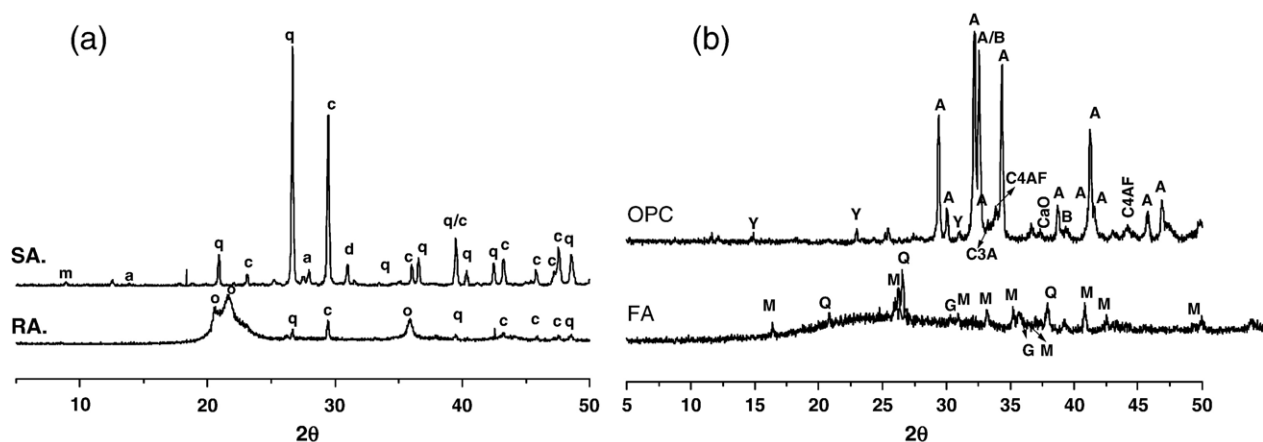


Fig. 1. (a) XRD patterns of siliceous aggregate (SA) and opal aggregate (RA) (b) XRD patterns of Portland cement (OPC) and fly ash (FA); *m* mica *a* plagioclases; *c* calcite; *d* dolomite; *Q* quartz; *o* opal; *Y* gypsum; *A* alite; *B* belite; *C₃A* tricalcium aluminate; *M* mullite; *G* hematite; *C₄AF* tetracalcium aluminoferrite; *CaO* lime.

this age, with no surface cracks. When fly ash mortars were prepared with “pessimum” proportion aggregate (FA3), underwent slight expansion, but much more moderately than the respective Portland cement mortars, see Fig. 2(c).

The NaOH-activated fly ash specimens made with 100% opaline aggregate (FA2) were so severely deteriorated after 24 h of immersion in 1 M NaOH that matrix expansion could not be measured. Nonetheless, generally speaking the activated ash systems performed better than the Portland cement systems.

3.3. XRD and SEM/EDX studies of the mortars

The different mortars were studied with XRD and SEM/EDX for mineralogical composition and microstructure after 16 and 90 days of storage in the 1 M NaOH solution at

85 °C. EDX studies were also run at the above ages to determine the elementary composition of the different phases, (see Table 4).

3.3.1. Mortar prepared with 100% siliceous aggregate

Fig. 3(a) shows the diffractograms for OPC1 mortar at 16 and 90 days. According to these results, the aggregate underwent significant change, with a substantial decline in the intensity of the plagioclase signals. The intensity of the portlandite peaks also decreased considerably, which may be interpreted to be a sign of lime uptake by the gel formed in the alkali–silica reaction.

The XRD results for the activated ash systems, in turn, see Fig. 3(b) revealed that they were characterized, among others, by the absence of portlandite and the presence of a series of zeolitic crystalline compounds (herschelite, hydroxysodalite

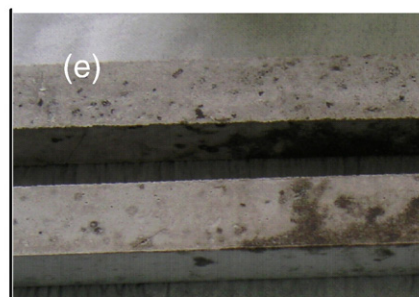
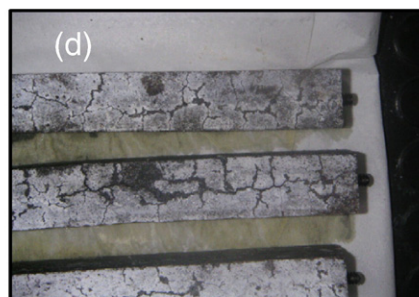
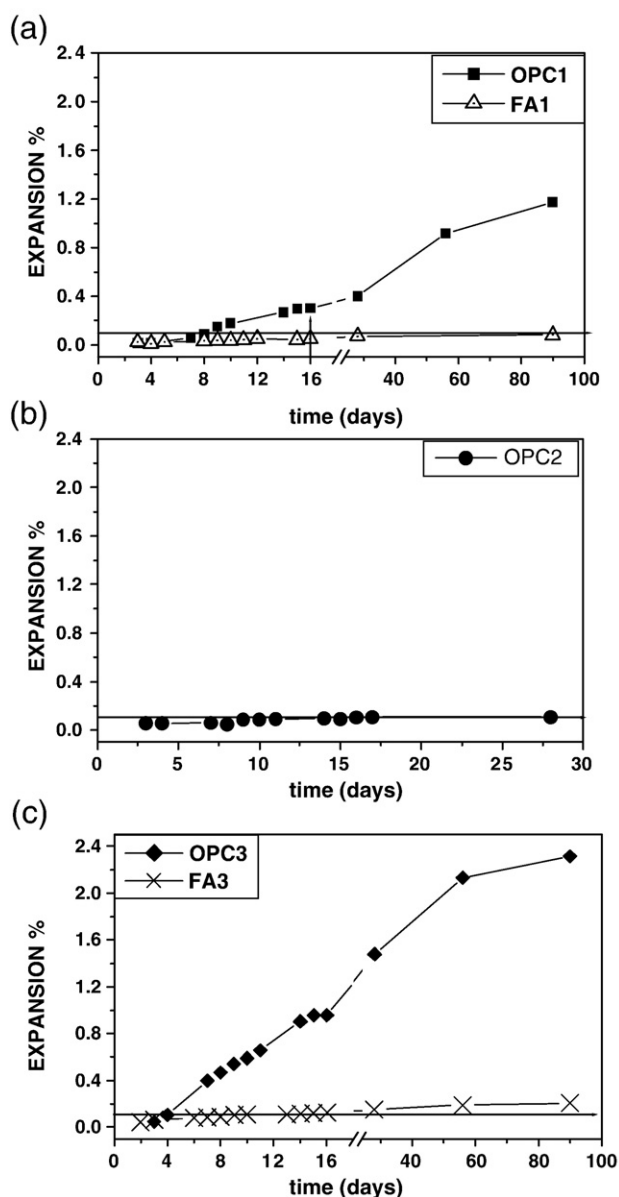


Fig. 2. Expansion curves with the time (a) OPC1 and FA1 mortars (100% of SA) (b) OPC2 mortars (100% of RA); FA2 mortars (No data) (c) OPC3 y FA3 mortars (“pessimum” proportion aggregate). Image of the mortars (d) OPC1 (100% of SA) on the 90th day (e) FA1 (100% of SA) on the 90th day (f) OPC2 (100% of RA) on the 56th day. The features of all mortars are shown in Table 3.

Table 4
Elemental composition determinate by EDX

	Days	P*	Na ₂ O** (%)	SiO ₂ ** (%)	CaO** (%)	Al ₂ O ₃ ** (%)	Ca/Si	Na/Si	Si/Al	Na/Al
OPC1	16	1	24.81	28.17	36.05	1.3	1.37	1.70	—	—
		2	2.51	10.59	78.16	—	7.9	0.46	—	—
	90	3	24.67	61.66	10.90	—	0.18	0.77	—	—
FA1	16	4	10.22	45.06	—	39.08	—	—	0.97	0.43
		5	15.88	59.62	—	17.67	—	—	2.86	1.47
	90	6	22.08	63.40	10.20	—	0.17	0.67	—	—
OPC2	16	7	19.89	65.84	12.52	—	0.2	0.58	—	—
OPC3	16	8	32.10	39.68	22.86	—	0.61	1.56	—	—
	90	9	21.10	64.89	11.84	—	0.19	0.63	—	—
FA3	90	10	10.95	62.17	—	17.96	—	—	2.93	1
		11	19.82	65.71	11.93	—	0.19	0.58	—	—

P*: Analysis number. (1: gel with a high sodium content; 2: portlandite plates; 3: ASR product with a “rod-type” morphology; 4: product of alkaline activation (quasi-amorphous gel) 5: zeolitic crystalline compounds; 6: ASR product with a “rosette/type” morphology; 7: ASR product with a “rosette/type” morphology; 8: ASR product with a “rod-type” morphology; 9: ASR product with a “rosette/type” morphology; 10: zeolitic crystalline compounds 11: ASR product with a “pseudo rosette/type” morphology.

**Content in %.

and zeolite P). Moreover, the intensity of the peaks for these crystalline phases grew with the time of immersion in NaOH at 85 °C while analcime, a new zeolite phase not detected at the age of 16 days, appeared in the 90-day analyses.

At the same time, the 16-day SEM/EDX study of the OPC1 mortars revealed the presence of a gel with a high sodium content in the aggregate–matrix interface, (see Fig. 4(a) and Table 4), point 1), along with portlandite plates (Fig. 4(a) and Table 4, point 2). After 90 days, this same mortar exhibited numerous inward-growing microcracks. A “typical” ASR product was detected in the aggregate–matrix interface with a “rod-type” morphology [20] and Ca/Si and Na/Si ratios of 0.2 and 0.77, respectively, (see Fig. 4(b) and Table 4), point 3.

By contrast, after 16 days of immersion in the 1 M NaOH solution at 85 °C (FA1 mortars), the activated fly ash mortars exhibited only the reaction product typically generated in alkaline activation, see Fig. 5(a), with Si/Al and Na/Al ratios of

0.97 and 0.43, respectively (Table 4, point 4). No calcium was detected in these analyses. The presence of zeolitic crystalline compounds (Fig. 5(b), p.5) was confirmed after 90 days. These crystals, which had high Si/Al and Na/Al ratios (point 5, Table 4), were normally found in gaps in the matrix. Alkali–aggregate reaction products with a pseudo-rosette type morphology and Ca/Si and Na/Si ratios of 0.15 and 0.67, respectively (point 6, Table 4), were also detected, albeit very sporadically.

3.3.2. Mortar prepared with 100% opal aggregate

Fig. 6 gives the X-ray diffraction pattern for OPC2 mortar at the age of 16 days and the pattern of the original opal aggregate. The disappearance of the characteristic peaks for opal (2θ: 22° and 35.8°) in this cement mortar at the age of 16 days provides evidence that reactive silica was attacked and subsequently dissolved. Furthermore, the amount of portlandite in this mortar at the age of 16 days was semi-quantitatively observed to be

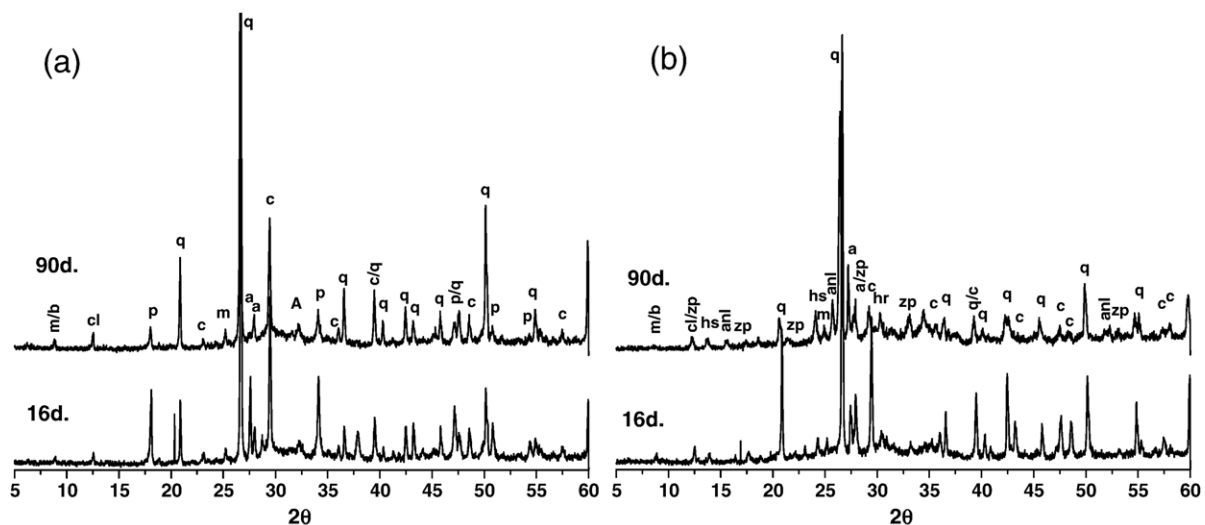


Fig. 3. (a) XRD patterns at 16 and 90 days of OPC1 mortars (b) XRD patterns at 16 and 90 days of FA1 mortars (q quartz; c calcite; m moscovite; b biotite; A alite; p portlandite; a plagioclases; cl chlorite; hs hydroxysodalite; anl analcime; zp zeolite P; hr herschelite).

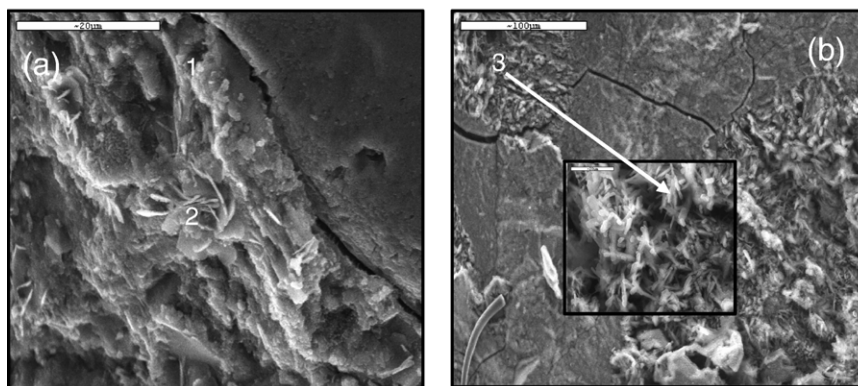


Fig. 4. Photomicrograph of OPC1 mortar (a) At 16 days. (P1) Gel with a high sodium content (P2) Portlandite plates (b) at 90 days. (P3) Cracks in the matrix and ASR product with a “rod-type” morphology.

much smaller than the content in the OPC1 mortar at the same age (see Fig. 3(a)).

The 16-day SEM/EDX analysis clearly revealed the existence of ASR product, here with a rosette-type morphology, (see Fig. 7) previously described in the literature [21]. The Ca/Si and Na/Si ratios for these crystals were 0.2 and 0.58, respectively.

3.3.3. Mortars prepared with the “pessimus” proportion aggregate mix

Fig. 8(a) shows the XRD traces for the OPC3 cement (“pessimus” proportion) mortars. As in the case of OPC1 mortar, the portlandite peaks declined steadily throughout the test, very likely indicating calcium uptake by the gel generated in the alkali–silica reaction. Immersion in 1 M NaOH at 85 °C prompted a decline in plagioclase signal intensity, indicating that the aggregate was under attack. Furthermore, these diffractograms contained no peaks corresponding to opal (reactive silica), which is therefore believed to be attacked very rapidly.

Fig. 8(b) shows the diffractograms for mortar FA3 at 16 and 90 days, in which zeolitic compounds were identified, as in the case of the FA1 mortar. The zeolites present at the age of 16 days were the same as in mortar FA1, but semi-quantitative findings indicated much larger amounts of these crystals in FA3. At this age zeolite P was found to be the predominant crystalline species (with a higher Si/Al ratio than the zeolites observed earlier). This may be explained by the 10% of highly reactive

silica in this mortar, which greatly increased the amount of silica available in the initial system. As in the preceding case, analcime was the predominant species at the age of 90 days.

The OPC3 aggregates were observed to be slightly affected in the 16-day SEM/EDX study. Considerable microcracking was detected throughout the matrix, along with an ASR product with rod-type morphology; see Fig. 9 (a), and high silica content (Table 4, point 8). At the age of 90 days, when the expansion limit had been vastly exceeded, see Fig. 2 (c), the specimens were severely cracked and deformed. Large amounts of ASR products with different morphologies (rod and rosette) were detected.

The only species found in 16-day FA3 mortars, in turn, was a typical zeolite precursor generated in alkaline activation, while at 90 days substantial amounts of zeolitic crystalline products were observed, primarily in the gaps in the matrix. Very occasional ASR products with pseudo-rosette morphology (Fig. 9 (c)) were also seen at this age, which might explain the slight expansion detected in these mortars.

4. Discussion

The ASR-induced deterioration of concrete is a serious problem with no simple solution. While there is no lack of traditional methods that attempt to prevent the alkali–silica reaction, such as the choice of appropriately non-reactive

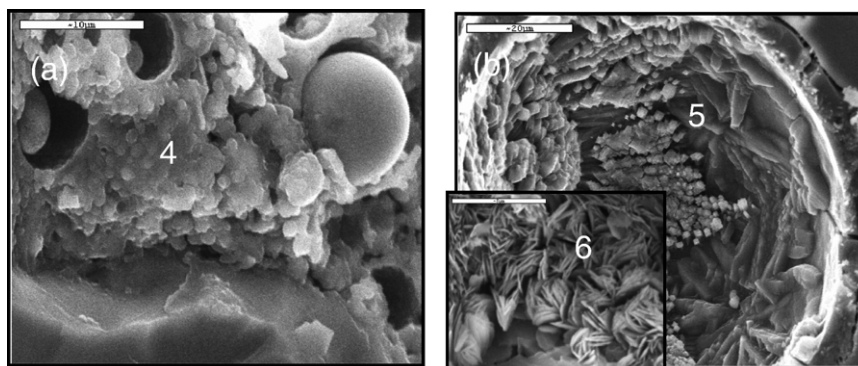


Fig. 5. Photomicrograph of FA1 mortar (a) at 16 days. (P4) product of alkaline activation; (b) At 90 days, zeolitic crystalline compounds in the matrix (P5); ASR product with a “rosette-type” morphology (P6).

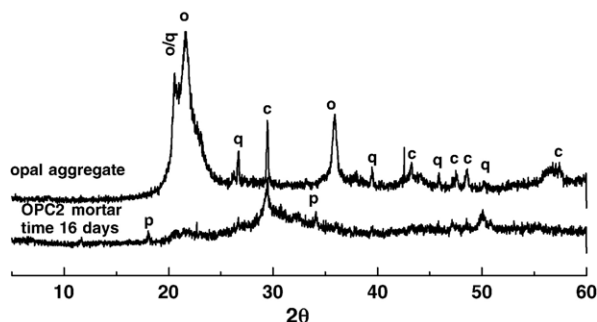


Fig. 6. XRD patterns of opal aggregate and OPC2 mortar at 16 days *Q* Quartz; *o* opal; *p* portlandite; *c* calcite.

aggregate, the use of cementitious materials with a low alkaline content, the addition of pozzolanic materials and so on, the fact is that this problem is increasingly present in Portland cement concrete [22]. Furthermore, repair of the structures affected is a very costly undertaking. In this regard, the research reported hereunder is amply justified.

Perhaps the first feature of this study to merit comment is the “extreme” aggressiveness of the ASTM C1260 test to which the samples were subjected, which caused expansion in the Portland cement systems even when a potentially non-reactive aggregate was used. A previous study found that this aggregate actually contained a certain amount of moderately reactive silica [19]. Despite the intensity of the attack, however, the activated fly ash systems exhibited no significant expansion.

A considerable number of very varied test methods to determine the potential reactivity of aggregates can be found in the extensive literature on the ASR. Berra et al. [23], for instance, conducted a comparative study of different accelerated test methods: chemical tests based on ASTM standard C 289; tests based on XRD analysis and petrographic examination of the aggregate; mortar specimen trials based on the NBRI test (ASTM C 1260) and so on. This last method, which was employed in the present study, affords several advantages: it detects potential aggregate reactivity in a short period of time (16 days) and provides quantitative data on expansion. In short, although fairly aggressive, the test is very useful for the relatively rapid comparison of different systems.

In addition, the interpretation of the results described in this study also entailed an in-depth review of the role of calcium in the formation of expansive ASR products. The role of calcium is the object of a good deal of controversy, although the presence of this element would appear to be fundamental. Several authors [7,8] proved that the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ promoted ASR-induced expansion and others [13] showed that there is a direct relationship between portlandite uptake and the formation of ASR gels. In the present case, all the conditions required for the formation of expansive products were found in the Portland cement (control) system media. A sufficient supply of alkalis was provided by the NaOH solution, while the chief source of calcium was the portlandite released during cement hydration.

The intensity of the quartz and plagioclase signals in the materials made with Portland cement were found to decline significantly throughout the test, much more acutely in the

OPC3 mortars. This is a clear indication that the aggregate was attacked by the alkaline solution in which the mortars were immersed. Similarly, the amount of portlandite present in both systems (OPC1 and OPC3) at the age of 16 days was observed to drop significantly, reaching undetectable levels after 90 days. The calcium in the portlandite was incorporated into ASR-generated expansive gels.

The SEM/EDX study corroborated the formation of alkali-silica reaction products with different morphologies, very similar to the findings described by other authors [20,21]: rod-shaped (typical of gels with high sodium content, normally associated with the early stages of the alkali-silica reaction) and rosette-type crystals (described by Davis and Oberholster [21]). While these crystals had different Ca/Si and Na/Si ratios, the calcium content was fairly high in all (10–12%, (see Table 4)).

The alkali-activated fly ash systems, on the contrary, tended to form a quasi-amorphous gel (Fig. 5 (a)) with high alkali content as the majority reaction product and zeolite crystals such as harschelite, analcime and so on as minority phases, see Fig. 5(b). Since zeolites normally “precipitate” into pre-existing pores in the matrix, their growth generates no stress that might lead to microcracking.

As in the case of the cement systems, the waning intensity of the X-ray diffraction peaks for the various crystalline phases present in FA1 and FA3 mortars provided evidence that the aggregates were under attack. But new zeolite crystalline phases were also found to appear with time.

SEM/EDX analysis of the composition of the phases comprising the FA1 and FA3 mortars tested as described in ASTM standard C 1260 showed that, unlike the products generated by Portland cement hydration, they had a very low calcium content. All the foregoing is believed to be largely responsible for attenuating and retarding the expansion in such systems see Fig. 2(a), (c).

In fly ash-based systems, then, the alkalis were found to be able to interact in two competitive reactions: in the first, they are taken up to activate the vitreous component of the initial ash and convert it into a cementitious material or even form zeolite crystals; but at the same time they may be involved in a second reaction that attacks the aggregate. In the fly ash systems studied here, the primary reaction was clearly alkali activation that led to the formation of an inorganic polymer and a few zeolitic crystalline phases from the vitreous component of the original

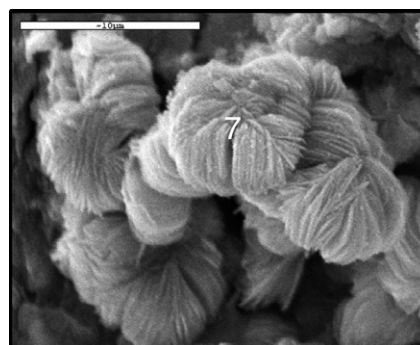


Fig. 7. Photomicrograph of OPC2 mortar at 16 days. ASR product with a “rosette-type” morphology.

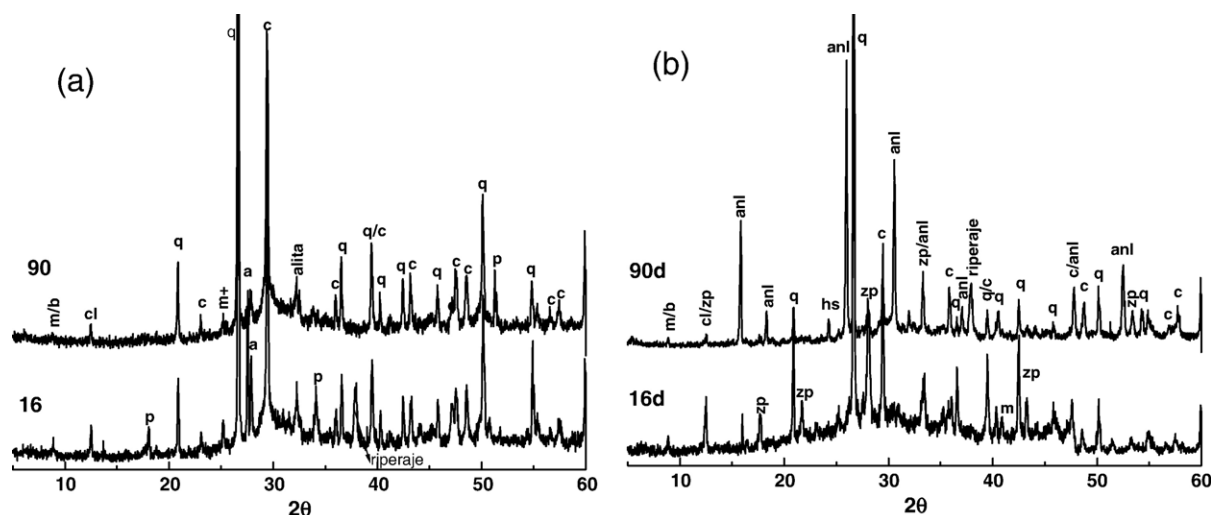


Fig. 8. (a) XRD patterns of OPC3 mortar at 16 and 90 days. (b) XRD patterns of FA3 mortar at 16 and 90 days. (*q* quartz; *c* calcite *m*; moscovite; *b* biotite; *A* alite; *p* portlandite; *a* plagioclases; *cl* chlorite; *hs* hydroxysodalite; *anl* analcime; *zp* zeolite P; *hr* herschelite).

ash with respect the alkali–aggregate reaction it also runs along the time. Fig. 8 is an evidence of how quartz from aggregate is dissolved with time. However due to lack of calcium in these systems, the AAR product is not expansive. Consequently, all the ash systems tested expanded less than the corresponding Portland cement systems, (see Fig. 2). Indeed, only system FA3 exceeded the 0.1% expansion limit, and only after 90 days. Three months in such an aggressive medium may suffice for all the ash to have reacted, leaving the aggregate with no “protection” against the alkaline environment. But even then, since the amount of calcium in the ash systems is minimal, only tiny volumes of expansive ASR gels are formed.

Furthermore, Fig. 8(b) shows that in this case, after 90 days many zeolitic crystalline compounds are formed, with the zeolite analcime ultimately predominating. Such harsh system conditions (with specimens immersed in NaOH for 90 days at 85 °C) induce the formation of zeolitic compounds. Given that some of these, such as analcime, are icositetrahedral crystals that can grow to a very large size inside the matrix, the possible generation of internal stresses by the crystals themselves cannot be ruled out. But this only occurs when the conditions are as aggressive as those tested here. Under real life cir-

cumstances the inorganic polymer crystallizes into zeolite very slowly and as these minerals are usually found in gaps in the matrix, the existence of stress that might generate cracking is unlikely.

Finally, another finding that reveals the differences in reactivity between the two cementitious systems in the face of an alkaline attack is the complete destruction of FA2 mortar specimens (ash + 100% opal aggregate) when subjected to the ASTM standard C 1260 test. The key issue to be considered here is that the ash (essentially vitreous silica) was mixed with a large amount of opal, a highly reactive aggregate. The conditions prevailing in the system were therefore already very extreme when the specimens were immersed in 1 M soda at a temperature of 85 °C. Inasmuch as these mortars consisted practically entirely of reactive silica, they were attacked in the alkaline medium.

5. Conclusions

The primary conclusion to be drawn from this study is that cementitious systems based on activated fly ash are less susceptible to generate expansion by alkali–silica reaction than

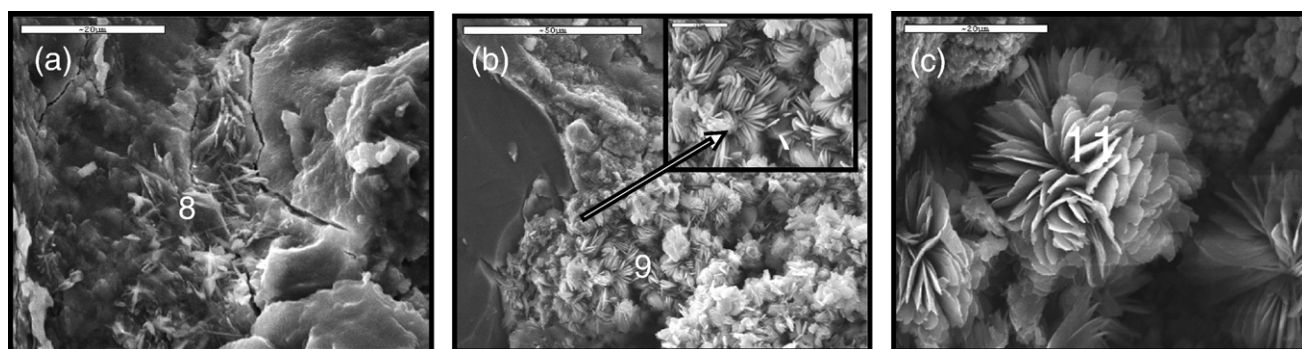


Fig. 9. Photomicrograph of OPC3 mortar (a) At 16 days. ASR product with a “rod-type” morphology (b) at 90 days. Matrix aggregate interface. ASR product. Photomicrograph of FA3 mortar (c) at 90 days. ASR product with a “pseudo rosette-type” morphology.

traditional Portland cement systems. The evidence indicates that the calcium in the materials plays an essential role in the expansive nature of the gels.

In another vein, while the test method used is an aggressive procedure in which mortars are subjected to exceptionally harsh conditions, it provides for very useful inter-system comparisons.

Acknowledgements

The present research was funded by the Ministry of Education and Science through project BIA2004-04835 and by the Spanish Council for Scientific Research in the form of the award of a post-doctoral contract (ref. 13P-PC2004L) to Dr. Ana Fernández-Jiménez. The authors wish also to thank the CSIC and European Social Fund for co-financing pre-doctoral scholarship I3P to Inés García-Lodeiro. Finally to José Luis García and Alfredo Gil for their assistance in this study.

References

- [1] R.N. Swamy, in: R.N. (Ed.), *The Alkali-Silica Reaction in Concrete*, Blackie, New York, 1992.
- [2] J. Soriano, M^a.A. Bustillo, Influencia de los minerales opalinos en la durabilidad del hormigón. VI Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía, Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, Zaragoza (España), 1986, pp. 403–409.
- [3] M^a.A. Bustillo, J. Soriano, “Contribución al estudio de la reacción álcali-árido” Parte I. Reconocimiento y caracterización de ópalos” Ed. Centro de estudios y Experimentación de Obras Públicas (MOPU), Madrid (España) (1982).
- [4] M.A. Ozol, The pessimum proportion as a reference point in modulating alkali-silica reaction, Proceedings of a Symposium on Alkali-Aggregate Reaction, Preventive Measures, Reykjavik (Iceland), 1975, pp. 113–130.
- [5] R.J. Collins, Alkali aggregate reactivity in dense concretes containing synthetic or porous natural aggregate, *Cem. Concr. Res.* 19 (1989) 278–288.
- [6] F. Bektas, L. Turanli, T. Topal, Mc Goncuoglu, Alkali reactivity of mortars containing chert and incorporating moderate calcium fly-ash, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2209–2214.
- [7] R.F. Bleszynskisnd, Michael D.A. Thomas, Microstructural studies of alkali-silica reaction in Fly-ash Concrete immersed in alkaline solutions, *Adv. Cem. Based Mater.* 7 (1998) 766–778.
- [8] M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1063–1072.
- [9] M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali silica reaction in concrete, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 341–349.
- [10] L.S. Dent Glasser, Kataoka, The role of calcium in the alkali-aggregate reaction, *Cem. Concr. Res.* 12 (1982) 321–331.
- [11] S. Chatlerji, The role of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 185–188.
- [12] M.D.A. Thomas, The role of calcium in alkali-silica reaction, *Materials Science of Concrete (Sidney Diamond Symposium)*, 1998, pp. 325–337, Sidney (Australia).
- [13] Xiaoqiang Hou, L.J. Stuble, R. James Kirkpatrick, Formation of ASR gel and the role of CSH and portlandite, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1683–1696.
- [14] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López-Hombrados, J.L. Lleyda, Precast Elements Made of Alkali-Activated Fly Ash Concrete, Eighth CANMET/ACI International Conference on Flyash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 2004, Las Vegas, U.S.A.
- [15] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C. López-Hombrados, Engineering properties of alkali activates fly ash concrete, *ACI Mater. J.* (March–April 2006) 106–112.
- [16] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204–1209.
- [17] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1141–1145.
- [18] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Mid-Infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure, *Microporous Mesoporous Mater.* 86 (2005) 207–214.
- [19] I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkali-aggregate reaction in alkali-activated fly ash concrete (part II), *RILEM Conference on Concrete and Reinforced Concrete*, Moscow, 2005, pp. 452–462.
- [20] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, The alkali-silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1019–1024.
- [21] G. Davies, R.E. Oberholster, Alkali-silica reaction products and their development, *Cem. Concr. Res.* 18 (1998) 621–635.
- [22] B. Mather, How to make concrete that will not suffer deleterious alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1277–1280.
- [23] M. Berra, T. Mangialardi, A.E. Paolini, R. Turriziani, Critical evaluation of accelerated test methods for detecting the alkali-reactivity of aggregates, *Adv. Cem. Res.* 4 (1991/92) 29–37.

Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials

A. Fernandez-Jimenez · I. García-Lodeiro ·
A. Palomo

Received: 9 January 2006 / Accepted: 16 June 2006 / Published online: 14 December 2006
© Springer Science+Business Media, LLC 2006

Abstract The study described in the present paper addresses the durability of alkali-activated fly ash (AAFA) cement under different conditions: specifically, cement performance is measured in a number of aggressive environments (deionized water, ASTM seawater, sodium sulphate and acidic solutions) and with respect to alkali-silica reaction-induced expansion. The chief parameters studied are: weight loss, compressive strength, variations in volume, presence of the products of degradation and microstructural changes. The results show that AAFA pastes perform satisfactorily in aggressive environments and that degradation in these materials is distinctly different from such processes in OPC paste. These mortars are also compliant with the 16-day expansion limit stipulated in ASTM standard C1260-94 on potential alkali-silica reactivity.

Introduction

The alkali activation of fly ash is a chemical process in which this industrial by-product, mixed with highly alkaline solutions and subjected to mild thermal curing (50–100 °C), sets and hardens, giving rise to a material with good cementitious properties [1–3]. The steadily

increasing flow of papers published on the use of these materials in the construction industry stands as evidence of the enormous interest they have sparked in the scientific community.

Today there is a wealth of literature on the key factors affecting the alkali activation of fly ash (AAFA) [4–6] and the mechanisms controlling that process [7–9]. And many authors agree that these materials are remarkably resistant to acid attack [10–12].

Palomo et al. [11] reported that mortars made with alkali-activated metakaolin perform very stably when immersed in aggressive solutions of various types (deionized water, ASTM seawater, sodium sulphate solution and sulphuric acid). The transformation of the amorphous aluminosilicate network into a crystalline structure can be partly attributed to duration of the treatment (immersion). While representing a relatively small proportion of these crystals, faujasites—which would appear to reinforce the cement matrix—account for the steady increases in its mechanical strength after 90 days of immersion.

Bakharev et al. [12, 13], and Van Jaarsveld et al. [14, 15] in turn, sustained that the stability of AAFA pastes in aggressive environments depended on the intrinsic ordering of the components within the aluminosilicate gel. They found that geopolymer materials prepared with sodium hydroxide are more crystalline than when prepared with sodium silicate activators. And the greater the crystallinity the more stable were the geopolymers in aggressive environments, such as sulphuric and acetic acid solutions. He attributed these findings to the formation of a more stable cross-linked aluminosilicate polymer structure when the activator used was sodium hydroxide. In any event, AAFA mortar was observed to perform better than ordinary

A. Fernandez-Jimenez · I. García-Lodeiro ·
A. Palomo (✉)
Eduardo Torroja Institute (CSIC), 4 Serrano Galvache St.,
28080 Madrid, Spain
e-mail: palomo@ietcc.csic.es

Portland cement pastes when exposed to acid solutions.

Another important issue in connection with the durability of these new materials is their sensitivity to the alkali–silica reaction (due to their high alkali content: $\geq 8\%$ Me_2O); given the small amounts of CaO in this type of materials, however, they may be expected to behave differently than OPC concretes in this regard. And indeed, Lodeiro et al. [16] when applying standard C1260-94 found that 8 M NaOH-activated fly ash mortars expanded less than OPC.

In light of the knowledge gaps around the durability of these materials, the present study focused on the resistance of alkali-activated type F fly ash mortars to chemical attack by aggressive leaching agents (seawater, sulphates, acids) and expansion due to possible alkali–silica reactions.

Experimental

Materials

A Spanish fly ash (type F according to ASTM C618-03) was used in this study. Table 1 gives the chemical composition, while a full characterization can be found in [17]. One important property of this fly ash in the present context is that approximately 90% of the particles are smaller than $45\ \mu\text{m}$ and 50% are less than $10\ \mu\text{m}$. The control mortars were made with type I Portland cement, chosen for its low alkali content (see Table 1).

Two alkali activating solutions were used: N = 8 M NaOH and W = mixture 85% 12.5 M NaOH + 15% sodium silicate ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.16$). The components used to prepare the alkaline solutions were (98% pure) NaOH and sodium silicate (8.2% Na_2O , 27% SiO_2 and 64.8% H_2O , $d = 1.38\ \text{g/cc}$).

Methods

Resistance to chemical attack: static test

Prisms measuring $4\ \text{cm} \times 4\ \text{cm} \times 16\ \text{cm}$ with solution/ash ratios of 0.35 (for solution N) and 0.4 (for solution W)

were prepared to determine the performance of these materials when exposed to sulphates and sea- and deionized water. The mortars, which contained sand with a 95% quartz content (see standard CEN EN 196-1), had a sand/ash ratio of 2/1. These ($4 \times 4 \times 16\text{-cm}^3$) mortar specimens were cured in an oven for 20 h at $85\ ^\circ\text{C}$ and a relative humidity of 99%. They were subsequently demoulded and immersed in the respective aggressive media. Seven, 28, 56, 90, 180, 270 and 365 days after immersion, the specimens were removed from the aggressive environment, mechanically tested (bending and compressive strength as described in Spanish standard UNE-80-101-88) and characterized for their mineralogical composition.

The aggressive environments tested were: A = laboratory conditions (control); H = deionized water; M = seawater (ASTM D 1141-90); and S = sodium sulphate solution (4.4% Na_2SO_4)

Acid attack (0.1 N, pH 1.0 HCl solution): dynamic test

To determine performance of the material under acid attack (0.1 N, HCl solution pH 1.0), a dynamic test based on the ANS 16.1 [18] method for measuring leachability was conducted on $3 \times 3\text{-cm}^2$ cubic mortar specimens prepared as discussed in the preceding item. A Portland cement mortar with a sand/cement ratio of 3/1 and a water/cement ratio of 0.35 was used as a control.

The acid solution volume/specimen surface area ratio was set at 10. The acid was poured off and replaced with fresh solutions after 1, 2, 3, 7, 28, 56, and 90 days. Specimens were tested after 7, 28, 56 and 90 days for variations in weight and mechanical strength. Mineralogical and microstructural characterizations were also performed.

Alkali–silica reaction

Material stability in the presence of the alkali–silica reaction was determined with an accelerated test based on the procedure described in ASTM standard C1260-94. The mortar specimens ($2.5 \times 2.5 \times 28.5\text{-cm}^3$ prisms) made for this purpose had an aggregate/ash

Table 1 Chemical composition of materials used

	L.o.I	IR	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Others
Fly ash ^a	3.59	0.32	53.09	24.80	8.01	2.44	1.94	0.23	3.78	0.73	1.07
Cement	–	1.44	21.5	3.31	2.67	66.2	1.01	2.93	0.57	0.085	0.28
Siliceous Aggregate	17.4		48.5	6.94	2.58	21.1	0.93	0.06	1.38	0.67	0.06

L.o.I. loss on ignition, IR insoluble residue

^a Reactive SiO_2 calculated as specified in Spanish standard UNE 80-225-93 = 50.44%

ratio of 2.25/1 and solution/ash ratios of 0.47 for solution N and 0.64 for solution W. The aggregate was a siliceous mineral commonly used to make concrete in Spain and generally regarded to be non-reactive [16]. This aggregate was crushed, ground and sieved to the particle size distribution specified in the standard. Its chemical composition is given in Table 1. The mortars were initially cured for 20 h at 85 °C and a relative humidity of 99%. After demoulding, the specimens were submerged in a 1 M NaOH solution and stored in sealed containers in an oven at 85 °C. This method estimates the deterioration that ASR may potentially cause in cement mortars in 16 days. Variations in specimen length were determined periodically to calculate possible expansion. EDX and SEM/EDX studies were likewise run.

In this case a Portland cement mortar with a sand/cement ratio of 2.25/1 and a water/cement ratio of 0.47 was used as a control.

Characterization techniques

The mineralogical and microstructural characteristics of the materials were studied by means of XRD and SEM/EDX. X-Ray diffraction patterns of powdered samples were obtained with a Philips PW 1730 diffractometer, using $\text{CuK}\alpha$ radiation. Specimens were step-scanned at 2° min^{-1} , with 2θ in the $2\text{--}60^\circ$ range, a divergence slit of 1° , anti-scatter slit of 1° and receiving slit of 0.1 mm. Finally, a JEOL JSM 5400 scanning electron microscope equipped with a LINK-ISIS energy dispersive (EDX) analyser was used for microstructural characterization.

Results

Resistance to chemical attack (sulphates and seawater)

Figure 1 shows the compressive strength developed by the AAFA mortars made with the two alkaline solutions (N and W) after each period of immersion in the various aggressive solutions. As a general rule, the mortars made with solution W exhibited higher strength values than the ash activated with solution N. The results also show that the materials did not deteriorate significantly, although mechanical strength was observed to fluctuate in the early ages (see Fig. 1). The strength increases over time were of the same order of magnitude irrespective of the medium in which the specimens were immersed.

Figure 2 gives the XRD spectra for the original ash and the samples studied. The original fly ash essentially comprised a majority vitreous phase (see the hump at $2^\circ = 20^\circ\text{--}30^\circ$) and a number of minority crystalline phases: quartz, mullite, hematite, and some CaO (see spectrum FA in Fig. 2). When the fly ash was activated under the above conditions, regardless of the activating solution used (N or W), the reaction product formed was an alkaline aluminosilicate gel with a low-order crystalline structure. In the X-ray diffractograms, the characteristic hump for amorphous or vitreous phases partially overlapped with the hump from the original ash, which the activation reactions shifted towards slightly higher 2θ values (from $20^\circ\text{--}30^\circ$ to $25^\circ\text{--}35^\circ$, see spectrum A in Fig. 2). New minority crystalline phases, namely hydroxysodalite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$) and herschelite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) were also identified. The intensity of the peaks corresponding to these zeolites increased with curing time [19–21].

Fig. 1 Mechanical strength of (a) ash mortars activated with an 8 M NaOH solution, (b) mortars activated with a 15% solution of sodium silicate + 85% 12.5 M NaOH

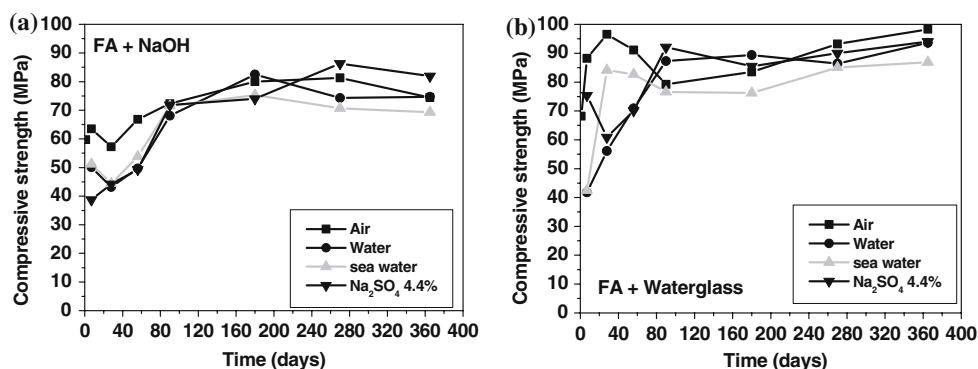


Fig. 2 XRD spectra after 180 days for **(a)** ash activated with solution N; **(b)** ash activated with solution W; *FA* original fly ash; *A* cured under laboratory conditions; *H* immersed in deionized water; *M* immersed in seawater; *S* immersed in a sodium sulphate solution

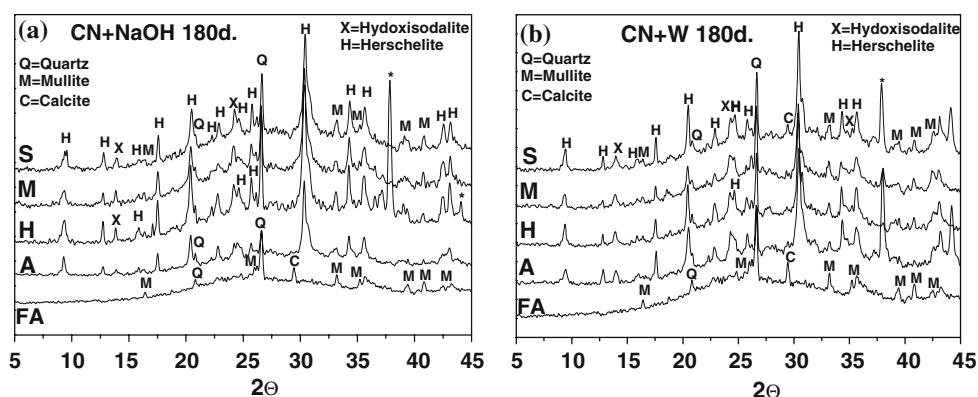


Figure 2 also shows the spectra obtained for the different matrices 3 months after immersion in deionized water, seawater and a sodium sulphate solution (patterns H, M and S, respectively). No significant mineralogical changes were observed in the materials as a result of immersion; the main reaction product in all cases was an aluminosilicate gel, with herschelite and hydroxysodalite as secondary crystalline phases.

No signs of surface deterioration were found in a visual inspection of the mortar prisms after immersion in the various aggressive media for one year. A more detailed microstructural study did reveal certain alterations, however. Figure 3 shows the morphology of the ash activated with solution W after one year of immersion in sulphate sodium solution and Fig. 4 shows the same ash after 12 months in seawater. In both images, the appearance of the cementitious material is typical of ash activated with waterglass

[4, 22]: the majority product, a sodium silicoaluminat gel, is found alongside herschelite-type zeolites, also a minor content of P zeolite was observed by SEM. The only variation on this type of microstructure is the presence of unreacted ash particles, and/or microfissures. Such fissures are regarded to be the result of a series of internal stresses arising in the material during microstructural development and not generated by the medium in which the specimens were immersed, inasmuch as they were also found in the control matrices (*A* = laboratory conditions) and in previous studies [4, 22].

Finally, 1 year after immersion, SEM analysis detected sodium sulphate crystals in the specimens kept in the sodium sulphate solution. These crystals appeared inside unreacted ash or in the spaces they left after the particles had reacted (see Fig. 3b). A silicon-rich gel with some magnesium was also observed to

Fig. 3 SEM images of FA + W mortar immersed in sodium sulphate solution for 365 days: **(a)** P1 = herschelite-type zeolite; P2 = zeolite P; **(b)** P3 = aggregate; P4 = matrix; P5 = unreacted fly ash; p6 = sodium sulphate crystals

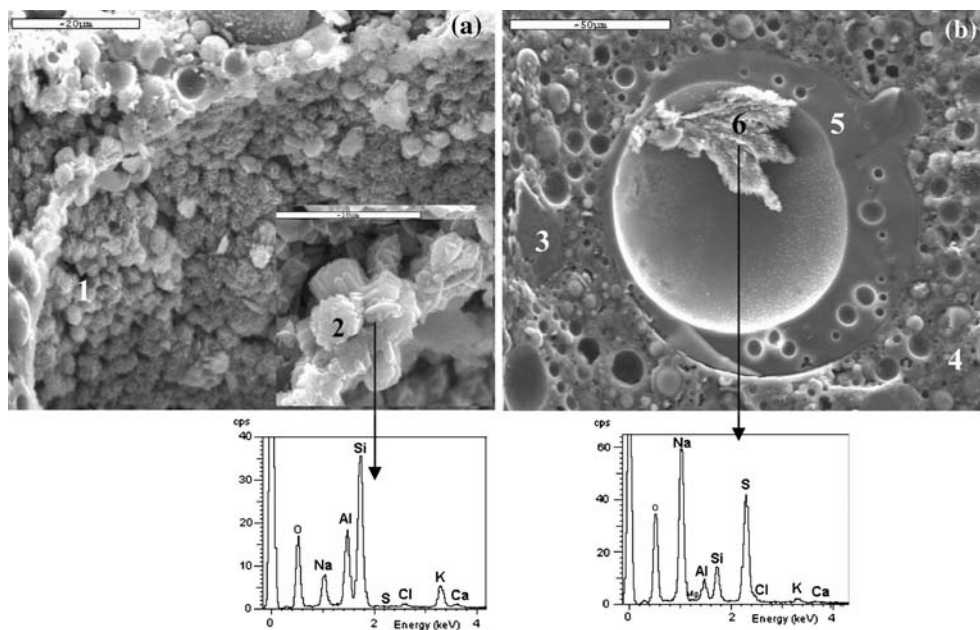
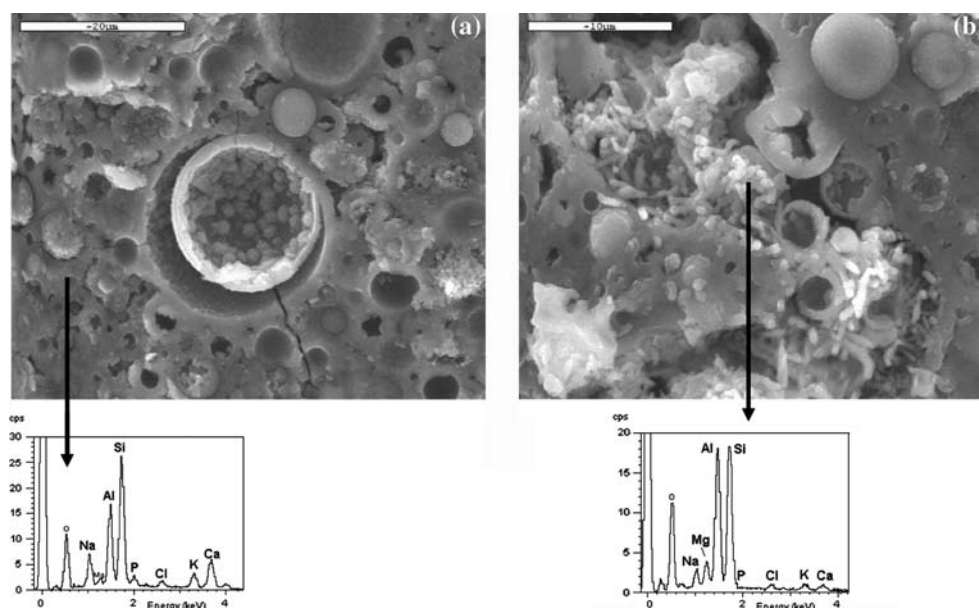


Fig. 4 SEM images of FA + W mortar immersed in seawater for 365 days



appear sporadically in the specimens immersed in seawater (Fig. 4b).

Acid attack (0.1 N, pH 1.0 HCl solution): dynamic test

At given intervals throughout this test, the HCl was replaced with a fresh solution (see experimental). A parallel study was likewise conducted with Portland cement mortars (control). The compressive strength results obtained are given in Fig. 5. According to these findings the strength values for all the mortars studied followed a downward pattern during the test. In the fly ash mortars activated with solutions N and W, however, strength declined by approximately 23–25%, whereas in the OPC mortars strength dropped at

nearly twice that rate (47%). This decline in strength values went hand-in-hand with a decrease in specimen mass: the 90-day weight loss in mortars made with solution N-activated fly ash came to 2.5% compared to 4.2% for solution W-activated ash. The loss in OPC mortars was 9.8%.

The XRD results in this case revealed important changes in the mineralogy of mortars activated with both solution N and solution W. More specifically, the peaks associated with the zeolitic phases tended to disappear with time (see Fig. 6). When W was the activator, a certain amount of zeolite (herschelite) was still detected 7 days after immersion, but as the test progressed, the intensity of the signals decreased and practically vanished altogether after 90 days. At the same time, the area of the amorphous halo was observed to grow.

A visual examination of the specimens exposed to acid solutions showed that while the AAFA specimens (whether activated by solution N or solution W) appeared to be healthy after 90 days, the OPC specimens were severely deteriorated after 56 days of immersion, with a conspicuous colour change and a loss of mass around the edges of the cubes (see Fig. 7).

Micrographs of exposed and unexposed samples of solution W-activated fly ash 90 days after preparation are given in Fig. 8. While the cementitious matrix was fairly compact in both samples, it was more porous in the specimen immersed in the acid. Electron microscopic studies detected herschel-type zeolites in both matrices. The most notable difference was found, however, in the microanalysis of the matrix. In the samples immersed in the HCl solution, the aluminium

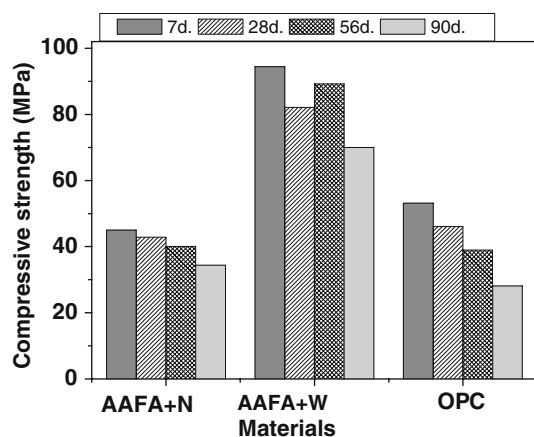


Fig. 5 Mechanical strength of AAFA and OPC mortars attacked with a 0.1 N solution of HCl

Fig. 6 XRD spectra for solution W-activated fly ash (a) cured in the laboratory and (b) immersed in 0.1 N HCl

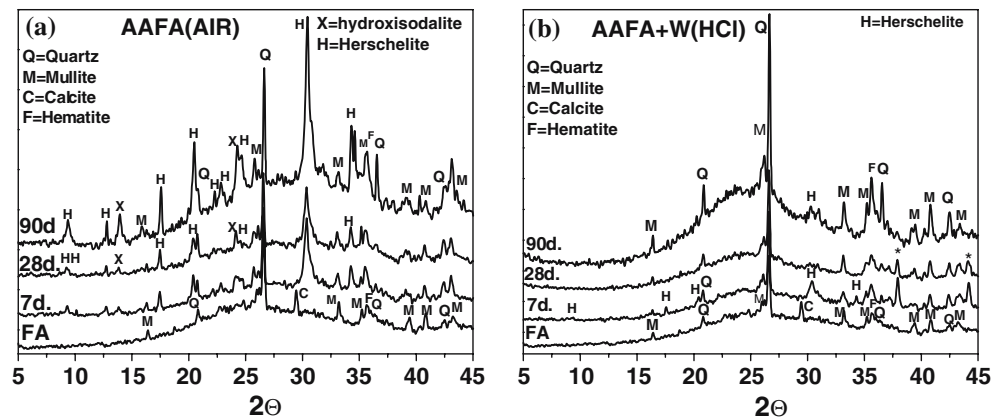


Fig. 7 Physical appearance of the mortar specimens after immersion for 90 days in a 0.1 N solution of HCl (a) solution W AAFA mortars and (b) OPC mortars (control)

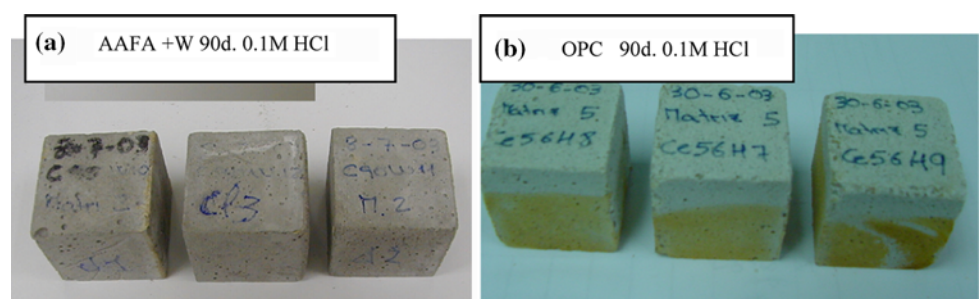
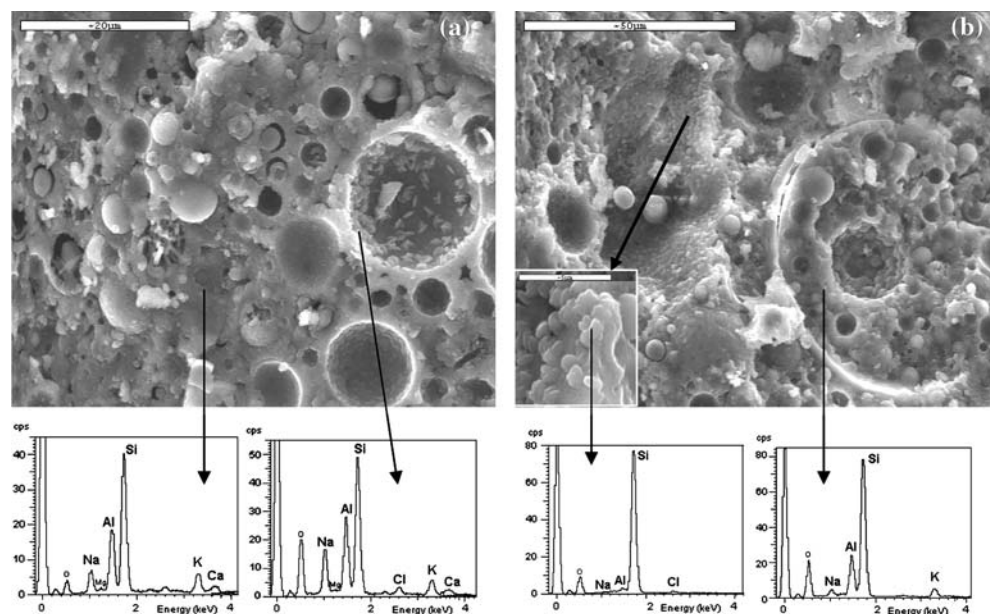


Fig. 8 Micrographs and EDX analysis of solution-W activated fly ash at the age of 90 days (a) not exposed to HCl and (b) immersed in HCl (dynamic test)



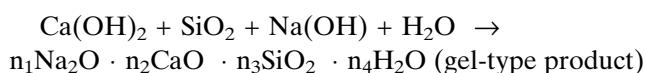
content in the gel and zeolites dropped substantially: in other words, the specimens were dealuminated (see Fig. 8). Similar results were obtained for solution N-activated specimens.

Alkali-silica reaction

An accelerated test based on the procedure described in ASTM standard C1260–94 was conducted to study

the possible ASR-mediated expansion of mortars. A potentially non-reactive aggregate was used in this part of the study, although prior analysis revealed the presence of some reactivity due to its cryptocrystalline quartz macle content and stressed. The accelerated test results showed that both mortars (activated with solutions N and W) performed well under conditions favouring the alkali–silica reaction, expanding less than the 0.1% limit stipulated in the standard after 16 days (see Fig. 9). The specimens tested appeared to be healthy, with no surface cracking.

In 1958 Plum y Poulsen [23] established the following general equation:



where the gels formed are more or less expansive depending on the CaO content. However, while the presence of calcium appears to be essential for the ASR gel to expand, the role of this element in the reaction mechanism continues to be a matter of controversy [24, 25]. According to Davis y Oberholster [26], the ASR gel can be different type of morphology. rosette, rod-like type gel. In the materials subjected to accelerated testing for 16 days no typical ASR products were detected by SEM/EDX.

Zeolitic crystalline phases such as hydroxysodalite, herschelite and zeolite P were detected along with the hydrated sodium aluminosilicate gel, however (see Fig. 10a). Zeolite P, with a Si/Al ratio of 2.49 and a Na/Al ratio of 1.15, had not been observed previously (data confirmed by XRD, see Fig. 11). The presence of zeolite P can be explained by the very aggressive conditions to which the specimens were subjected [27–30].

At older ages (180 days) some expansion was observed. SEM/EDX and XRD characterization of

these specimens led to essentially two findings: (1) the formation of a small amount of alkali–silica reaction product (see Fig. 10b), with a Ca/Si ratio of 0.15, a Na/Si ratio of 0.72 and crystals with a pseudo-rosette morphology [16]. On occasion, the gels so formed were fluid enough to seep through the cracks and partially or wholly occupy gaps in the matrix, thereby attenuating expansion. (2) After 180 days of storage in 1 M NaOH at 85 °C, a new zeolitic phase was detected, analcime, with a Si/Al ratio of 2.40 and a Na/Al ratio of 1.26 (see Fig. 10c).

Discussion

Since the durability of any material is closely related to its mineralogical composition and microstructure, the significant differences found in this regard between Portland and AAFA cements cannot be regarded to be unexpected, given the substantial differences between the reaction products formed in each case.

Many of the durability problems posed by OPC are associated in one way or another with the calcium content of its main phases. Sulphate attack by ions in the soil as well as in ground- and seawater deteriorates reinforced concrete structures, for instance. In hardened cement, C_3A reacts with sulphate ions in the presence of Ca(OH)_2 to form ettringite and gypsum, leading to the disruptive expansion of concrete and its degradation into a non-cohesive granular mass [31–35]. Another important example is reinforcement corrosion, a process triggered in most cases by the carbonation of Ca(OH)_2 , which in turn leads to a decline in the pH of the cementitious matrix [36]. Finally, most authors believe that Ca, along with other factors such as damp, the presence of alkalis, potentially reactive aggregate and so on, is also necessary for the alkali–silica reaction to take place [31, 32].

Consequently, the low Ca content in AAFA cements is a very important characteristic in this regard. Indeed, in this case the main reaction product is an alkaline aluminosilicate gel with a three-dimensional structure (considered to be a zeolite precursor) [19, 20], which is distinctly different from the C–S–H gel formed in OPC hydration.

Sulphate and seawater attack

Generally speaking, the mortars activated with both solution N and solution W performed well in the various media studied, with mechanical strength values increasing with time. Strength was observed to dip

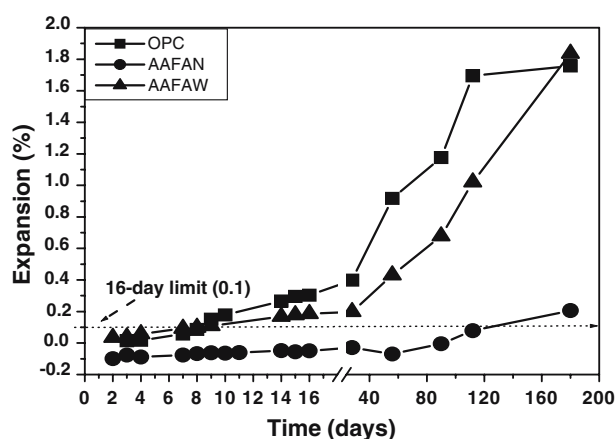


Fig. 9 Alkali–silica reaction-induced expansion determined by the accelerated test based on ASTM standard C1260-94

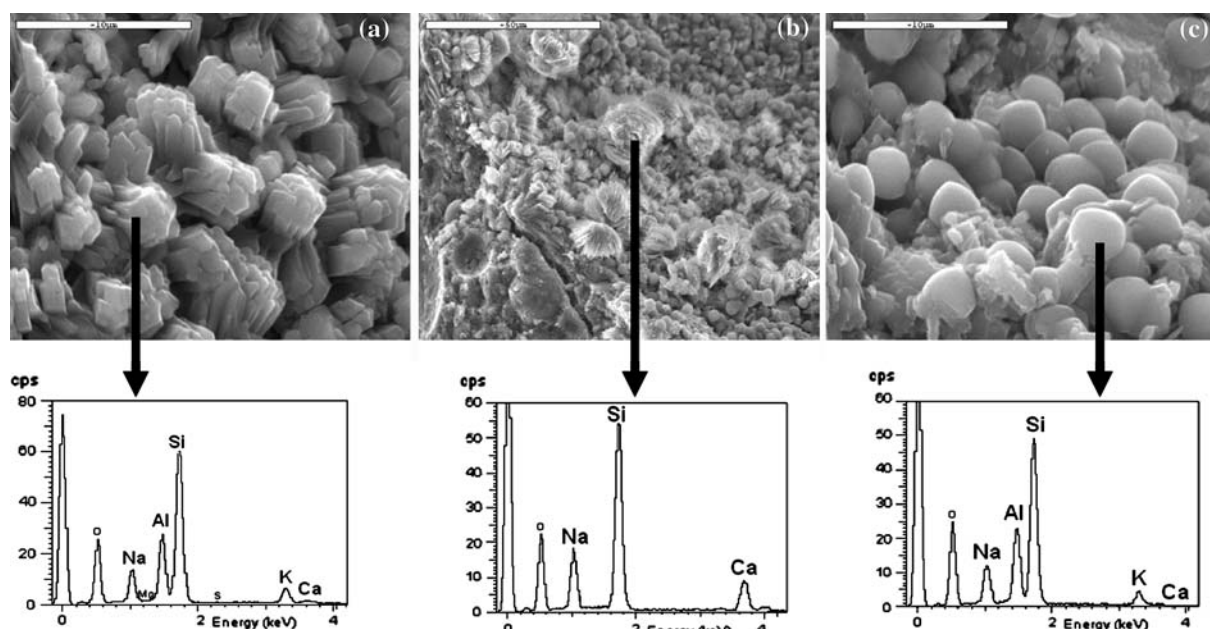


Fig. 10 SEM micrographs and microanalysis of solution N-activated fly ash mortar subjected to the accelerated test (ASTM C1260-94): (a) zeolite P crystals observed after 16 days; (b)

alkali-silica reaction product with pseudo-rosette crystals after 180 days; (c) analcline crystals after 180 days

slightly only after 7 days in specimens in which N was the activator and after 28 where W was the activator. These fluctuations should not be attributed, however, to the medium in which the samples were immersed, since they were also detected in the control specimens (cured under laboratory conditions). The reasons for such variations, also observed for metacaolin-based geopolymers [11], are not clear and will be addressed

in greater detail in the near future. In any event, the mortars activated with solution W (which includes soluble silicates) appeared to exhibit the highest strength values in all the media studied.

No significant differences were observed in gel composition or microstructure after contact with saline solutions. Nonetheless, the presence of phases such as sodium sulphate was detected in some cases, associated less with the degradation of the matrix than with the inward migration of sulphate ions through its porous structure. Due to the large amount of Na in the system, these sulphate ions precipitate into the gaps or pores in the matrix in the form of sodium sulphate.

In the specimens immersed in seawater, magnesium ions in the solution also were also observed to seep into the matrix. In this case, since the process appears to involve an exchange of Mg and Na ions, it introduces changes in gel composition and morphology. These reactions are very sporadic, however, and seem to have no significant effect on mechanical strength.

The performance differences in durability tests depending on the activator used (N or W) are due in part to the structural variations in the alkaline silicoaluminate gel formed as a result of the different Si/Al ratios induced in the system, as well as to the larger or smaller amounts of (zeolite) crystalline phases in the matrix. It is a known fact that the presence of soluble silicates in the activating solution generally reduces the degree of alkaline silicoaluminate crystallization and

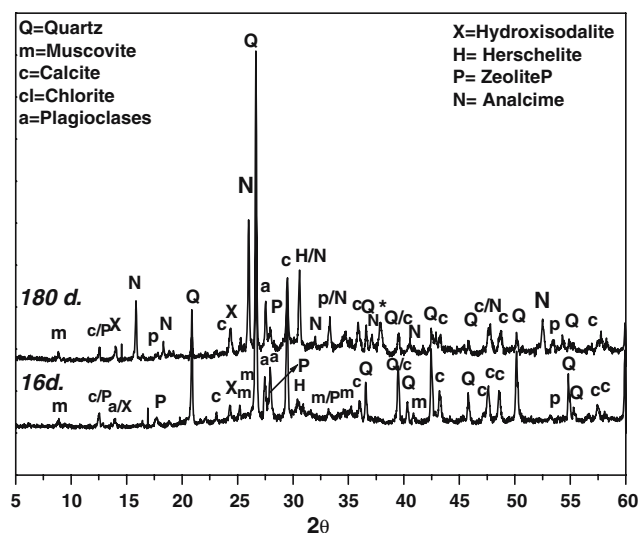


Fig. 11 XRD spectrum of solution N-activated fly ash mortars immersed in a 1 N NaOH solution at 85 °C for 16 and 180 days

retards zeolite crystallization [37, 38]. Prior research has shown, however, that when the silicate ions present in the alkaline activating solution reach a threshold value, gel and zeolite crystallization processes in particular are favoured [4, 8, 38, 39] (see Fig. 2). Moreover, the presence of silicate ions leads to the formation of more compact structures (see Figs. 3, 4), with gels richer in Si [7, 22]. This would explain why mechanical strength is higher in mortars activated with solution W than with solution N.

Stability in an acid medium

Of all the aggressive media tested in this study, the 0.1 N HCl solution is the one with the greatest capacity to dissolve materials. Another fact to be borne in mind in this regard is that in the acid attack test the leaching agent was renewed periodically.

Treatment with HCl is a well-known and commonly used dealumination procedure to obtain silica-rich zeolites [37, 38]. In the present research, the process that may have been prompted by the interaction between the reaction products and the acid solution used was the replacement of exchangeable cations (Na, K) with hydrogen or hydronium ions [38].

Treating the inorganic polymer with a highly acidic solution triggers a direct attack on and concomitant dealumination of the silicoaluminate structure. Such an attack appears to break the Si–O–Al bonds, increasing the number of Si–OH and Al–OH bonds, which in turns raises the number of silicic acid ions and dimers in the solution. This process ultimately leads to a loss of mass in the polymeric structure (2.5% in mortars activated with solution N and 4.2% in those activated with solution W).

Due to the low pH values of the aggressive medium, aluminosilicate depolymerization was followed by condensation of silicon-enriched polymeric ions (see Fig. 8). The AAFA mortars nonetheless performed better than the OPC mortars, which proved to be less durable in acid media in which, all other conditions being equal, OPC mortars lost 9.8% of their mass and 47% of their strength. Further to the literature on the subject [36], the mechanisms governing acid attack in OPC mortars are entirely different from the process in AAFA mortars.

Volume instability due to the alkali–silica reaction

Deterioration in OPC-based concrete consisting in expansion, cracking, loss of mechanical strength, elas-

ticity and durability is an outcome of the reaction between the alkaline ions from the Portland cement or other sources and the siliceous components of certain types of aggregate. This process, known as the “alkali–silica reaction”, depends on factors such as the presence of potentially reactive aggregate, the existence of alkalis in the medium ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), damp and so on. The absence of any of these factors reduces or may even prevent the reactive process and consequently expansion. Some authors [31, 32] sustain that the alkalis present in the porous solution and the reactive silica of the aggregate are not the only factors involved in ASR, but that Ca-rich phases such as the portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) generated during Portland cement hydration are requisite to the reaction.

Ash matrices have a high alkali content but a very low Ca content. For this reason, with potentially non-reactive aggregate such as normally used to manufacture OPC concrete, expansive sodium–calcium silicate gels are unlikely to form. According to the graph in Fig. 9, the expansion recorded in AAFA mortar after 16 days plainly did not exceed the limit established in the accelerated method.

Figure 9 also shows, however, that after 180 days of accelerated testing, expansion in the prisms exceeded that ceiling (regardless of the type of activating solution used). Such expansion was nonetheless less intense than in OPC mortars under similar conditions. According to the authors of this study, a number of reasons may explain this expansion when the duration of the accelerated test is extended. Firstly, the ASTM C1260 test is “extremely” aggressive, with specimens immersed in a 1 M solution of NaOH at a temperature of 85 °C. Such severe conditions are known to substantially accelerate the formation of ASR expansive products in OPC systems [31, 32]. The same may occur in the AAFA systems, where ASR product was detected, albeit in small amounts.

SEM observations, in turn, showed that in addition to the sodium silicoaluminate, zeolitic crystalline phases were formed. The quantity and type of such phases varied with test time. As they were usually found to precipitate into gaps in the matrix, no stress was generated in the material that might lead to microfissures; rather, these phases had a beneficial effect on mechanical strength by plugging pores.

Herschelite and hydroxysodalite were the zeolites normally appearing in these systems [4, 19, 20]. Sixteen days after subjecting the materials to the accelerated test (ASTM C1260), however, zeolite P was detected among the crystalline phases formed, whereas analcime prevailed after 180 days (see Fig. 11). Moreover, the substantial amounts of these larger

zeolites appearing were not always located in gaps. This zeolite transformation is believed to be the cause of a certain amount of stress, which would contribute to the expansion detected. There is evidence, then, that on the one hand the low Ca content in these systems greatly minimizes possible expansion by alkali–silica reactions that might otherwise be expected to take place in light of the high concentration of alkalis in the system; and on the other the intrinsic characteristics of the ASTM C1260-94 accelerated test may cause an overlapping of two effects: formation of expansive products by ASR and/or of zeolites.

Conclusions

The chief conclusions to be drawn from the present study are as follows:

- Alkali-activated fly ash mortars, regardless of the type of activator used, are generally more durable than OPC mortars under the experimental conditions analyzed in this study.
- Since the mineralogical phases and characteristic microstructural elements of AAFA pastes and mortars are very different from the properties of OPC mortars, the degradation processes differ in the two types of material.
- AAFA pastes and mortars perform satisfactorily when exposed to sulphates and seawater. In the presence of sulphates, small amounts of sodium sulphate are formed as a degradation product. In seawater Na ions are replaced by Mg ions, making the gel microstructure slightly more porous.
- AAFA pastes and mortars undergo dealumination in highly acidic media. This entails a loss of mass and a decline in mechanical strength. Performance is still better, however, than observed in OPC mortars.
- In connection with alkali–silica reaction-induced expansion, these mortars are within the 16-day limit specified in ASTM standard C1260-94. The expansion observed when the duration of the accelerated test is extended may be explained by the overlapping of two effects: ASR and/or zeolite growth.

Acknowledgements This study was funded by the General Direction of Scientific Research (project BIA2004-04835). The CSIC and the European Social Fund co-financed an I3P contract (REF. 13P-PC2004L) in connection with this research. The authors wish to thank J. García and A. Gil for their assistance in the preparation of the mortar specimens.

References

1. Krivenko PV (1992) Proceedings of the 4th CANMET-ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Istanbul, p 721
2. Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT (1999) *Cem Concr Res* 29:1323
3. Xu H, van Deventer JSJ (2000) *Int J Miner Process* 59:247
4. Fernández-Jiménez A, Palomo A (2005) *Cem Concr Res* 35:1984
5. van Jaarsveld JGS, van Deventer JSJ (1999) *Ind Eng Chem Res* 38:3932
6. Lee WKW, van Deventer JSJ (2002) *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 211:49
7. Criado M, Palomo A, Fernández-Jiménez A (2005) *Fuel* 84:2048
8. Fernández-Jiménez A, Palomo A, Sobrados I, Sanz J (2006) *Microporous Mesoporous Mater* 91:111
9. Fernández-Jiménez A, Palomo A, Criado M (2005) *Cem Concr Res* 35:1204
10. Zhaohui X, Yunping X (2001) *Cem Concr Res* 31:1245
11. Palomo A, Blanco-Valera MT, Granizo ML, Puertas F, Vázquez T, Grutzeck MW (1999) *Cem Concr Res* 29:997
12. Bakharev T (2005) *Cem Concr Res* 35:658
13. Bakharev T (2005) *Cem Concr Res* 35:1233
14. van Jaarsveld JGS, van Deventer JSJ, Lorenzen L (1998) *Metall Mater Trans B: Process Metall Mater Process Sci* 29(1):283
15. van Jaarsveld JGS, van Deventer JSJ (1999) *Ind Eng Chem Res* 38(10):3932
16. García-Lodeiro I, Palomo A, Fernandez-Jimenez A (2005) RILEM congress “concrete and reinforced concrete”. ISBN 5-98580-013-X, vol 4, p 452
17. Fernández-Jiménez A, Palomo A (2003) *Fuel* 82:2259
18. Conner JR (1990) Ed. Van Nostrand Reinhold, New York
19. Palomo A, Alonso S, Fernández-Jiménez A, Sobrados I, Sanz J (2004) *J Am Ceramic Soc* 87(6):1141
20. Fernández-Jiménez A, Palomo A (2005) *Microporous Mesoporous Mater* 86:207
21. Murayama N, Yamamoto H, Shibata J (2002) *Int J Miner Process* 64:1
22. Palomo A, Fernández-Jiménez A, Criado M (2004) *Mater Construc* 54:77
23. Plum DW, Poulsen E (1958) *Ingeniorum Int Ed Danemark* 2:26
24. Dent Glasser LS, Kataoka (1982) *Cem Concr Res* 12:321
25. Chatlerji S (1979) *Cem Concr Res* 9:185
26. Davies G, Oberholster RE (1988) *Cem Concr Res* 18:621
27. Vucinic D, Miljanovic I, Rosic A, Lazic P (2003) *J Serb Chem Soc* 68(6):471
28. Tanaka H, Matsumura S, Hino R (2004) *J Mater Sci* 39(5):1677
29. Molina A, Poole C (2004) *Miner Eng* 17:167
30. Tanaka H, Miyagawa A, Eguchi H, Hino R (2004) *Ind Eng Chem Res* 43(19):6090
31. Swamy RN (1992) Cap.1 Swamy, R.N. Ed. Blackie, New York, p 96
32. Johansen V, Thaulow N, Skalny J (1993) *Adv Cem Res* 5:23–29; (b) unpublished data from evaluation of industrial concrete products
33. Lawrence CD (1995) In: Skalny J, Mindess S (eds) *Materials science of concrete IV. The American Ceramic Society, Westerville, OH*, p 113

34. Marusin SL (1995) In: Gouda G, Nisperos A, Bayles J (eds) Proceedings of the 15th international conference on cement microscopy, ICMA, 1993, p 289; see also “Deterioration of railroad ties in the USA”, 1995. In: Proceedings of the CANMET/ACI international workshop on AAR in concrete. Nova Scotia. p 243
35. Taylor HFW (1994) In: Grutzeck MW, Sarkar SL (eds) Advances in cement and concrete. American Society of Civil Engineers; see also “Sulphate reactions—microstructural and chemical aspects”. Cement Technol Ceram Trans 40:61
36. Neville AM (1995) Ed. Logman, Essex
37. Engelhardt G, Michel D (1987) Ed. Wiley, New York
38. Klinowski J (1984) J Prog NMR Spectrosc 237
39. Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoat SW, Kriven WM, van Deventer JSJ (2005) Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects 269(1–3):47

FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H

Ines García-Lodeiro · A. Fernández-Jiménez ·
M. Teresa Blanco · Angel Palomo

Received: 29 June 2007 / Accepted: 8 October 2007 / Published online: 14 November 2007
© Springer Science+Business Media, LLC 2007

Abstract The study explored the compatibility between the main product of Portland cement hydration and the main product of the alkali activation of fly ash: C–S–H and N–A–S–H gels, respectively. Both gels were synthesized with laboratory reagents at different pH values. Blends of the two were synthesized as well, using the sol–gel procedure. All the gels were characterized with Fourier transform IR spectroscopy (FTIR). The gels synthesized with this procedure were shown to precipitate together with a silica-rich gel. In addition, the pH level was found to play a determinant role in both C–S–H and N–A–S–H gel synthesis. The C–S–H gel is the major phase formed at $\text{pH} > 11$ and N–A–S–H gel for $\text{pH} > 12$. The results relating to the joint synthesis of the two (C–S–H and N–A–S–H) gels were not conclusive. Technique used for the characterization failed to differentiate between them in the blended material.

Keywords Gel C–S–H · Gel N–A–S–H · sol–gel · FTIR · pH

1 Introduction

C–S–H¹ (hydrated calcium silicate) gel, the main reaction product in Portland cement hydration, accounts for most of the physical, chemical, and mechanical properties of cements and concretes [1, 2]. Its formation at ambient temperature leads to the generation of both amorphous and

semi-crystalline structures [1–6]. Gel composition varies considerably depending on parameters such as the component materials and the pH of the surrounding medium (the gel does not precipitate in acidic environments [3]).

In the bibliography a number of different methods for synthesizing C–S–H phases are described: hydrothermal treatments of mixes containing SiO_2 , CaO , and H_2O ; reactions at ambient temperature of calcium silicates such as C_3S or $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in aqueous suspensions; the double decomposition of calcium in aqueous phase alkaline silicates; and so on [1–7].

Moreover, a new family of aluminosilicate polymers has undergone very speedy development in recent years. The physical and mechanical properties of these new materials, christened geopolymers by some authors [8] and inorganic alkaline polymers by others [9, 10], make them a possible alternative to Portland cement. Inorganic polymers are usually precipitated by reacting an active aluminosilicate (metakaolin, fly ash, or similar) with an appropriate proportion of an alkali metal (Na, K, Ca...) under very high alkalinity conditions in which the water content is strictly controlled. Compositionally speaking, these products consist essentially in an N–A–S–H² type gel [9–12].

In recent years some authors, have proved the viability of synthesizing alkaline aluminosilicate gels by using a sol–gel procedure [13–15]. This procedure is based in the R.R Iller work, a pioneer in silicate and colloidal silicate chemistry, who established the fundamentals of salicylic acid polymerization in aqueous solutions: “sol–gel” chemistry [16].

Proof that a good cement can be obtained with “type F fly ash–OPC clinker–alkaline component” systems was

I. García-Lodeiro (✉) · A. Fernández-Jiménez ·
M. T. Blanco · A. Palomo
Eduardo Torroja Institute (CSIC), PO Box 19002,
Madrid 28080, Spain
e-mail: iglodeiro@ietcc.csic.es

¹ C–S–H: (C = CaO , S = SiO_2 , H = H_2O).

² N–A–S–H: (N = Na_2O , A = Al_2O_3 , S = SiO_2 , H = H_2O).

published over 30 years ago [17]. In addition, research conducted at the Eduardo Torroja Institute [18–20] and the University of Melbourne [21] has shown C–S–H (main hydration product in Portland cement systems) and N–A–S–H (main reaction product in type F fly ash activation) gels to be compatible.

The potential technological impact of manufacturing blended cements with high fly ash content without forfeiting the excellent performance of normal Portland cement concrete prompted the present exploration of a common procedure for simultaneously synthesizing a mixture of both cementitious gels (C–S–H + N–A–S–H). A better understanding of the pure components should contribute to the development of new cements in the near future [19].

In light of the foregoing, the dual aim pursued in the present study was to synthesize C–S–H and N–A–S–H gels individually using the “sol–gel” method, taking pH as the primary synthesis variable; and to apply the same procedure to synthesize a blend of the two gels to study system compatibility.

Infrared spectroscopy (IR) has been used as main tool for gels characterization since previous works [7, 11, 22–27] had demonstrated that it is a very useful technique to furnish information on the chemical bonds building the molecular units that comprise both family of cementitious materials (C–S–H and N–A–S–H gels). For example it has been demonstrated that the band associated with T–O (T = Si or Al) stretching vibrations: (i) in C–S–H gel (band at $\sim 970 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) shifts toward lower wavenumbers with increasing Ca/Si ratio, indicating progressive depolymerization of silicates chains [7, 22], (ii) in N–A–S–H gels (band at $\sim 1,000 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$), shifts toward higher wavenumbers with increasing Si/Al ratio, indicating progressive polymerization of aluminosilicates [11, 26, 27].

2 Experimental procedure

2.1 Initial reagents

The following working materials were used: laboratory grade calcium nitrate, aluminum nitrate, and sodium silicate supplied by PANREAC, S.A. A 1 M NaOH solution prepared from NaOH pellets and deionized, decarbonated water was used as a buffer.

2.2 C–S–H gel synthesis

The C–S–H gels were synthesized under the following conditions: a sodium silicate (Na_2SiO_3) solution with a pH

of 11.1 was used as the source of silicon and calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) as the source of calcium. One molar solution was prepared from both compounds. The procedure consisted in the following: a pre-defined volume of 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was added, drop by drop, to the sodium silicate solution (to which an appropriate amount of NaOH buffer had been added). The entire process was conducted at laboratory temperature with continuous stirring. A whitish gel precipitated immediately. At the end of the process two phases were obtained: a solid precipitate (the gel) and a supernatant liquor. After measuring the pH of the liquor, the gel was gravity filtered and washed with deionized and decarbonated water to a neutral pH. Finally, the gel was dried in a dessicator at ambient temperature and characterized using Fourier transform IR spectroscopy. The synthesis conditions are listed in Table 1.

2.3 N–A–S–H gel synthesis

The procedure followed to synthesize this type of gels was the same as for the C–S–H gels. A 1 M sodium silicate solution was used as the source of silicon and a 1 M solution of aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) for the aluminum. The gels obtained were also characterized with FTIR techniques. The synthesis conditions are listed in Table 1.

2.4 C–S–H + N–A–S–H blended gel synthesis

C–S–H + N–A–S–H joint synthesis was performed by simultaneously adding aluminum nitrate and calcium nitrate to a 1 M solution of sodium silicate. The buffer solution used, as in the previous cases, was 1 M NaOH. The synthesis conditions are listed in Table 1.

2.5 C–S–H gel solubilization. Takashima attack (separation with methanol/salicylic acid)

The phases precipitating in C–S–H gel synthesis were selectively attacked for more extensive study. The method chosen was the Takashima attack [28] (chemical separation with methanol and salicylic acid), initially designed to separate aluminoferrite from the silicic phases in Portland cement clinker. The blended gels were also subjected to this attack. Inasmuch as N–A–S–H gels lack calcium in their composition, no soluble complex can be formed when attacked with the methanol/salicylic acid system; in other words, the attack is ineffective in such gels.

Table 1 Gels synthesis conditions

	Gel	Ca/Si ^a	Si/Al ^a	pH ^b
C–S–H gels	C1	1	–	8.72
	C2	1	–	9.26
	C3	1	–	10.10
	C4	1	–	11.14
	C5	1	–	11.73
	C6	1	–	12.20
N–A–S–H gels	N0	–	1	2.95
	N1	–	1	8.67
	N2	–	1	10.54
	N3	–	1	12.51
	N4	–	1	12.74
	N5	–	1	12.87
	N6	–	1	12.90
C–S–H + N–A–S–H gels	M6	0.5	1	11.25
	M7	1	2	12.87

^a Initial theoretical ratios: initial volume of sodium silicate 1 M = 50 mL; Initial volume of calcium nitrate 1 M = 50 mL; Initial volume of aluminum nitrate 1 M = 50 mL

^b All pH values are regulated by NaOH 1 M in different volume, average pH in supernatant liquor after precipitation of the gel

2.6 FTIR study of the gels synthesized

The technique chosen to study the gels was Fourier transform IR spectroscopy. FTIR spectra were obtained on an ATIMATTSON FTIR-TM series spectrophotometer. Specimen were prepared by mixing 1 mg of sample in 300 mg of KBr. Spectral analysis was performed over the range 4,000–400 cm^{−1} at a resolution of 4 cm^{−1}.

3 Results and discussion

3.1 C–S–H gels

Figure 1a shows the FTIR spectra for a series of C–S–H gels synthesized with the same theoretical Ca/Si ratios, but different pH values (between 8.72 and 12.20, samples C1–C6). Table 2 gives the FTIR spectrum frequencies and band assignments for gels C2 and C4 (representative of most of the synthesized gels). As system alkalinity increased, the main band, attributed to Si–O bond asymmetric stretching vibrations (band *e*), shifted to lower frequencies as pH increased (see Fig. 2); although this shift was only significant up to a certain pH value (~11) (see Figs. 1a, 2). The spectra obtained for these gels were very similar to the FTIR patterns for C–S–H gels in Portland

cement pastes and in gel synthesized with other experimental procedures [1–7, 22].

The main Si–O bond ν_3 band on the spectra for the gels synthesized at pH < 11 was wider and centered at a higher frequency (around 1,041 cm^{−1}, see gel C2, Table 2) than in other C–S–H gels, an indication of a higher SiO₂ content and more intense polymerization in the former [7, 22]. Such more intense silicate polymerization, on average, may denote the presence of Q³ and Q⁴ sites on the SiO₂ gel. By contrast, in the FTIR spectrum for the gels synthesized at pH > 11 (gel C4, for instance), the Si–O stretching vibration band appeared at around 975 cm^{−1}, i.e., at a considerably lower frequency than on the gel C2 spectrum. This is an indication that C4 incorporated calcium in its structure (as in conventional C–S–H gel, see Fig. 2). According to Yu et al. [22], this signal can be assigned to the Si–O bond stretching vibrations in Q² tetrahedra. It shifts toward lower frequencies as the Ca/Si ratio rises to values ≤ 1.2, a sign of progressive depolymerization of the silicate chains. In other words, the higher the synthesis pH, the greater the Ca content in the gel and therefore the lower the degree of polymerization [3, 22].

Another finding observed in the present study was that despite the use of deionized and decarbonated water, these gels carbonated fairly readily (see bands *c*, *d*, and *f* on the spectra in Fig. 1a).

As Table 2 shows, most of the gel C4 bands differed from the signals found for gel C2. The interpretation of the OH stretching region in the IR spectra (~2,088–3,750 cm^{−1}) is difficult because a broad band centered at ~3,430 ± 5 cm^{−1} is observed in all cases; then this particular information has not been discussed in this work. In addition to the main band appearing at around 970 cm^{−1} (Si–O stretching vibrations typical of C–S–H gel, band *e*), the spectrum C4 shows other peaks at around 660 cm^{−1} (*g*, Si–O–Si bending band) and 450 cm^{−1} (band *i*), likewise typical of C–S–H gels [22]. These bands appeared in the spectra for all the gels synthesized at pH values of over 11.

The main band corresponding to Si–O bond asymmetric stretching vibrations in the region between 700 and 1,300 cm^{−1} was examined more thoroughly to acquire a fuller understanding of these gels. This consisted in deconvoluting the signal generated in this area of the spectrum with computer software that fits the theoretical curve (the overlaid peaks comprising it) to the original spectrum. The regression coefficient (r^2) is an indication of the goodness of that fit (regarded to be optimal when the value of the coefficient is 1).

Table 3 lists the frequency values and respective areas for the components found by deconvoluting the main band on the spectra for all the gels shown in Table 1. Figure 1b

Fig. 1 (a) FTIR spectra for C–S–H gels. (b) Deconvoluted bands spectra of signal of asymmetrical stretching vibrations Si–O in C–S–H gels with different pH values

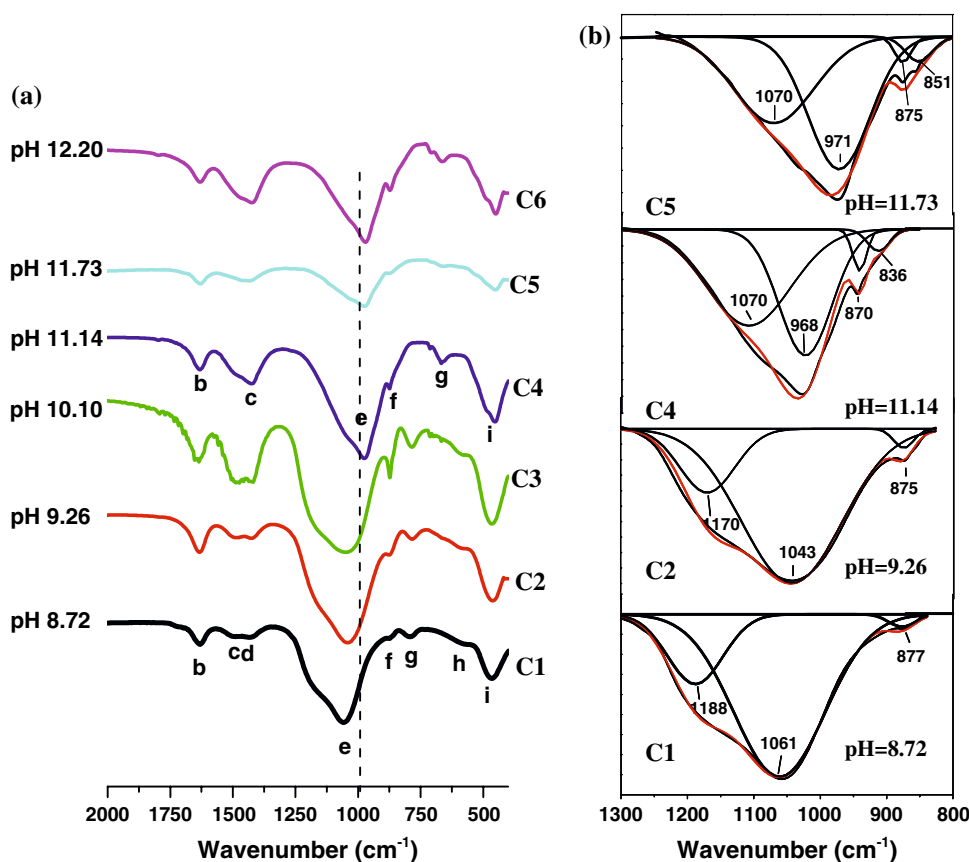


Table 2 Gels C2 and C4 assignments

Band	Gel C2 (cm^{-1})	Assigned to	Gel C4 (cm^{-1})	Assigned to
a	3,434	ν_3 OH	3,429	ν_3 OH (H_2O)
b	1,632	ν_4 OH	1,632	ν_4 OH (H_2O)
c	1,486	ν_3 CO (CO_3^{2-})	1,444	ν_3 CO (CO_3^{2-})
d	1,428	ν_3 CO (CO_3^{2-})	—	—
e	1,041	ν_3 Si–O	975	ν_3 Si–O (Gel CSH)
f	874	ν_2 CO (CO_3^{2-})	875	ν_2 CO (CO_3^{2-})
g	784	ν_4 Si–O–Si	662	ν_4 Si–O–Si
h	578	ν_4 Si–O–Si	—	—
i	464	ν_4 SiO (SiO_4 Td)	452	ν_4 Si–O (Td)

shows the main band and the results of signal deconvolution for certain selected gels (C1, C2, C4, C5).

When these bands were deconvoluted into their various components, two types of gel could be identified (see Fig. 1b). Three components were found for gels C1, C2, and C3: the first, appearing at a frequency of ~ 870 – 875 cm^{-1} , corresponded in all likelihood to carbonate C–O stretching vibrations; while the other two, at around $1,050$ – $1,060$ cm^{-1} and $1,170$ – $1,180$ cm^{-1} , were similar to the peaks characteristic of Q^3 and Q^4 silicon tetrahedra in

silica gels [7]. Spectrum deconvolution revealed, then, that these C–S–H gels were rich in silica or silica gels that had taken up some amount of calcium.

The gels synthesized at pH values of over 11.14 differed substantially from the foregoing. Four components were distinguished in the spectra for gels C4, C5, and C6 (see Fig. 1b). In addition to the carbonate band (at values of around 870 cm^{-1}), a new signal was observed at 835 cm^{-1} , possibly corresponding to Si–O bond symmetric stretching vibrations [22]. The other two components peaked at 970

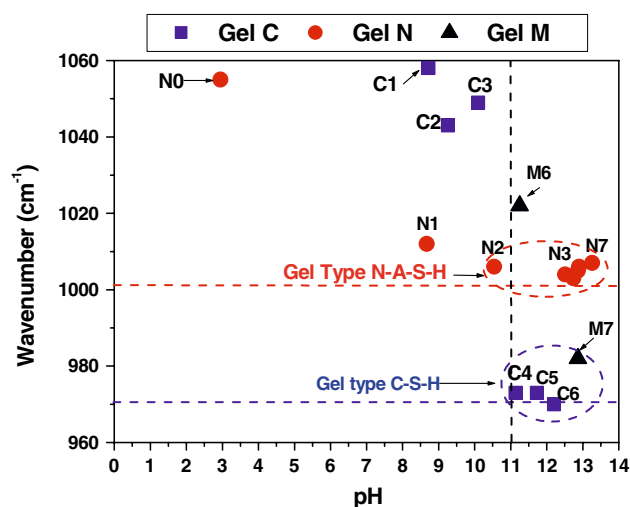


Fig. 2 Shift in the T–O band versus pH for the gels synthesized

and $1,070\text{ cm}^{-1}$. The component appearing at 970 cm^{-1} was attributed to a C–S–H gel ($\text{Si–O } \nu_3$), and the second component to the remains of a silica-rich gel. That is to say, these gels comprised a blend of a C–S–H and a silica gel.

The frequencies of the main bands for those C–S–H gels, synthesized at $\text{pH} > 11$ appeared in all case at around 970 and $1,070\text{ cm}^{-1}$ (see Table 2). However, the area of the 970 cm^{-1} band grows significantly as a function of the pH (see Fig. 1b, Table 2). Simultaneously the area of the silica gel component (band at $1,070\text{ cm}^{-1}$) becomes smaller. The inference is that pH would appear to play a determinant role not only on the C–S–H gel synthesis, but also on the kinetics [3].

3.1.1 Results of selective chemical attacks

As explained above, the Takashima's attack [28] dissolves calcium containing in portlandite or C–S–H, but not CaCO_3 . In the present case, when the gels were attacked part of the material dissolved (the C–S–H gel is soluble in the methanol–salicylic solution), while the rest formed an insoluble residue. When analyzed with FTIR, these

residues proved to comprise primarily calcium carbonates and a silica-rich gel. By way of example, the FTIR spectra for the original gel C5 sample and the insoluble residue after the gel was attacked with the Takashima method (30% of the total material in this case) are reproduced in Fig. 3. Table 4 lists the spectrum band assignments for the insoluble residue. On the FTIR pattern for the residue, a peak typical of carbonate C–O bond asymmetric stretching vibrations was observed at $1,486\text{ cm}^{-1}$ (band n° 2), in addition to a band at around $1,081\text{ cm}^{-1}$ (band n° 4) with a shoulder at $1,142\text{ cm}^{-1}$ (band n° 3), both characteristic of silica gels. An examination of the spectrum for the original C5 gel, however, revealed a shift in the main band (wide peak at around 970 cm^{-1}) to substantially lower values than observed for the bands characteristic of the silica gel appearing in the residue. Moreover, other signals typical of C–S–H gels appearing on the spectrum for the original sample at 658 and 446 cm^{-1} [7, 22] were not observed on the spectrum for the insoluble residue.

In short, the results of the Takashima attack (with the disappearance of the C–S–H gel bands) confirmed that the method used here to synthesize fresh (very young) C–S–H gels induced the precipitation of a silica gel along with the C–S–H gel.

3.2 N–A–S–H gels

Figure 4a shows the FTIR spectra for N–A–S–H gels synthesized with the same theoretical Si/Al ratios but under different pH conditions (see Table 1). The position of the main band in these spectra (corresponding to T–O (T = Si or Al) bond asymmetric stretching vibrations) was observed to change slightly as system pH rose to a given value (~ 12.5) (see Fig. 2). Upward of that value, the spectra for the gels synthesized with the same theoretical Si/Al ratios were essentially identical. At pH values of about 12.5 the main band appeared at around $1,006\text{ cm}^{-1}$ (see Figs. 2, 4a). The presence of aluminum in these gels—in tetrahedral arrangement—was confirmed by BSEM/EDX microanalysis in a previous investigation [29] (i.e., experimental values for N7, $\text{Si/Al} \sim 1.1 \pm 0.1$).

Table 3 Frequency position (cm^{-1}) and area (%) of the deconvoluted components in C–S–H gels

C1 (pH 8.72)		C2 (pH 9.26)		C3 (pH 10.1)		C4 (pH 11.14)		C5 (pH 11.73)		C6 (pH 12.20)	
ν (cm^{-1})	Area (%)	ν (cm^{-1})	Area (%)	ν (cm^{-1})	Area (%)	ν (cm^{-1})	Area (%)	ν (cm^{-1})	Area (%)	ν (cm^{-1})	Area (%)
–	–	–	–	–	–	836	3.0	851	4.1	845	2.6
877	1.74	875	1.97	–	–	870	3.7	875	2.6	875	2.5
1,061	77.9	1,043	79.9	1,095	76.9	968	42.3	971	50.7	973	51.9
1,188	20.3	1,170	18.1	1,211	23.1	1,070	50.9	1,070	42.6	1,075	43.0

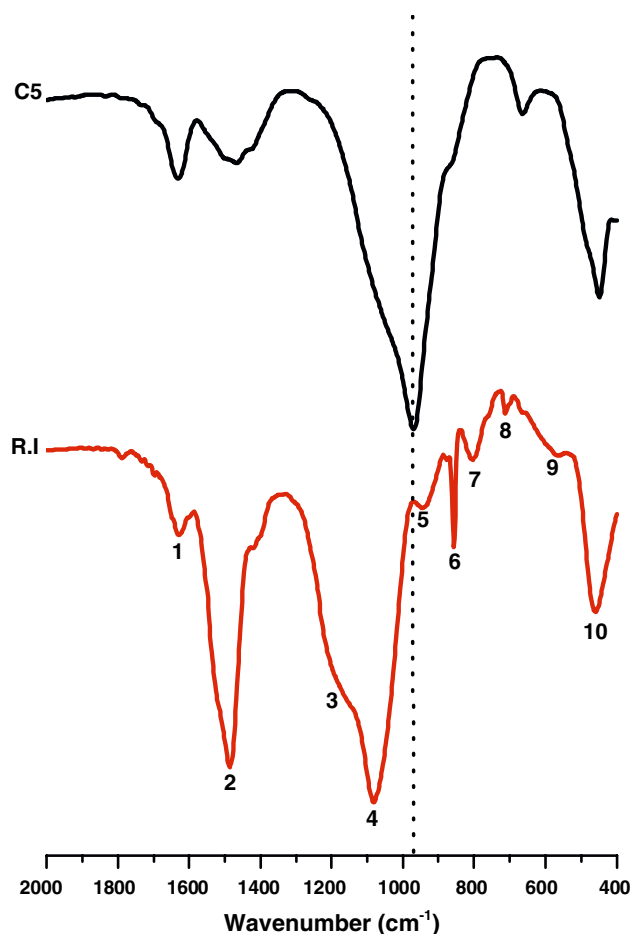


Fig. 3 FTIR spectra for the original sample C5 and their Takashima IR after the attack

For low pH level (~ 8.67), the FTIR spectrum was observed to have very wide and poorly defined signals. Here the main band was positioned at around $1,017\text{ cm}^{-1}$. Moreover, the only material found in the case of the gel synthesized at acid pH values, (gel N0, band at $1,055\text{ cm}^{-1}$), was a small amount of a silica gel.

Table 4 FTIR bands assignments of Takashima IR (insoluble residue) of C5 gel after attack

Band	Frequency (cm^{-1})	Assignment
1	1,628	ν_4 O–H (H_2O)
2	1,486	ν_3 C–O(CO_3^{2-})
3	1,142	ν_3 Si–O (silica gel)
4	1,081	ν_3 Si–O (silica gel)
5	941	ν_3 Si–O
6	856	ν_2 C–O (CO_3^{2-})
7	804	ν_1 Si–O
8	713	ν_4 C–O (CO_3^{2-})
9	565	ν_4 Si–O–Si
10	460	ν_4 Si–O Td

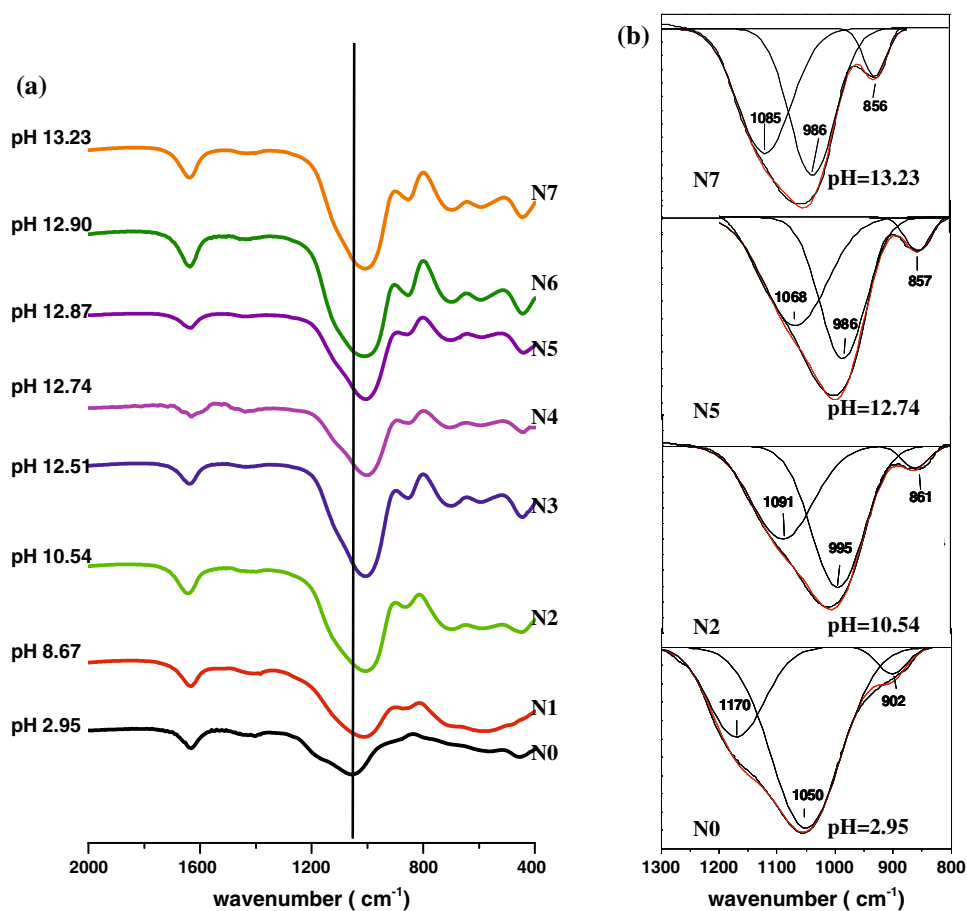
An attentive review of any of the FTIR spectra in Fig. 4a (gels synthesized at high pH ≥ 12) reveals that the materials produced had nanostructures very similar to the structures of the gels resulting from the alkali activation of fly ash [11, 26, 27]. Hence, the band corresponding to T–O bond asymmetric stretching vibrations, positioned in this study at $1,006\text{ cm}^{-1}$, may be compared to the band characteristic of activated ash T–O stretching vibrations, which usually appears at around $1,000\text{ cm}^{-1}$ [11, 26, 27].

Whereas on the C–S–H-type gels spectra, a single peak ($\sim 660\text{--}670\text{ cm}^{-1}$) appeared in the $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ zone, two were observed in the gel N (N–A–S–H gels) spectra: one at $690\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ and the other at around 594 cm^{-1} . According to aluminosilicate theory [23–27], these bands are associated with vibrations in the tetrahedra forming the so-called *Secondary Building Units (SBU)* and fragments of the aluminosilicate network. Also known as bands due to pseudo-lattice vibrations of structural units, they are characteristic of the double or single rings that depend on the structure of the material, and/or TO_4 tetrahedral bonds. Hence, changes prompted by the formation of three-dimensional structures as the result of inter-ring connections generate variations in the number, shape, and position of the bands in this region. Variations in the Si/Al ratio also change this area of the spectrum. While the former band is associated with TO_4 internal symmetric bending vibrations, the latter is associated with external vibrations; more specifically, the band between 650 and 500 cm^{-1} is associated with the presence of double rings [23–27].

The band appearing at 445 cm^{-1} , assigned to internal T–O bond bending vibrations, remained essentially unchanged, for its intensity does not depend on the degree of crystallization. Finally, these gels were found to carbonate less extensively than the C–S–H gels.

The same process as described above for C–S–H gels was followed for a more detailed study of the N–A–S–H gels: i.e., deconvoluting the main band, ascribed in these gels to T–O bond asymmetric stretching vibrations. Figure 4b shows the deconvoluted bands for four selected N–A–S–H gels (N0, N2, N5, N7), corresponding to systems with different pH values. Note that the deconvoluted spectrum for gel N0 (pH 2.95) was very different from all the others. This material, essentially a silica gel, had a main component that peaked at a frequency of $1,050\text{ cm}^{-1}$ and a second component at around $1,170\text{ cm}^{-1}$. As the synthesis pH rose to 12.5, component positions shifted to lower frequencies, while upward of that value the component frequencies remained virtually unchanged. The signal attributed to the T–O bond asymmetric stretching vibrations on the N–A–S–H gel spectra (gels N2, N3...) deconvoluted into three components. The first appeared at around 860 cm^{-1} and the other two had peaks at about 985 and $1,070\text{ cm}^{-1}$. According to papers by Criado et al. [26], two types of Si–O bonds can be

Fig. 4 (a) FTIR spectra for N–A–S–H gels. (b) Deconvoluted bands spectra of signal of asymmetrical stretching vibrations Si–O in N–A–S–H gels with different pH values



distinguished in structure of double ring, characteristic of this aluminosilicate gel structures: Si–O (Si) bridge bonds and Si–O terminal bonds. Therefore, in the N–A–S–H gels studied here, the two double bands appearing in the spectra at $\sim 1,085$ and 990 cm^{-1} may be ascribed to Si–O (Si) bridge bonds; the signal at around 860 cm^{-1} to Si–O terminal bonds. The signals generated by bridge vibrations appeared at higher frequencies because of their higher force constant.

The wavenumbers for each component of the deconvoluted band were observed to shift at lower value as the pH increase to ~ 12 , after which they remained practically constant (see Table 5). This was attributed to possible aluminum uptake in the structure (confirmed in a previous study by BSEM/EDX [29]). Here also, upward of a certain pH value (~ 12), the gel formed bore a close resemblance to N–A–S–H gels [11, 26, 27]

Table 5 Frequency position (cm^{-1}) and area (%) of the deconvoluted components in N–A–S–H gels

Gel	Frequency (cm^{-1})	Area (%)	Frequency (cm^{-1})	Area (%)	Frequency (cm^{-1})	Area (%)
N0(2.95)	902	4.2	1,050	68.80	1,170	26.97
N1(8.67)	870	2.27	1,017	72.70	1,120	25.02
N2(10.54)	861	4.2	995	54	1,091	41
N3(12.51)	855	6.39	985	43.63	1,078	49.76
N4(12.74)	857	6.22	986	37.37	1,068	56.04
N5(12.87)	856	5.95	983	41.89	1,076	52.14
N6(12.90)	859	5.57	986	39.35	1,073	55.06
N7(13.23)	856	7	985	46.20	1,085	46.26

Fig. 5 (a) FTIR spectra for M6 and M7 mixture. (b) Deconvoluted spectra of the main T–O stretching band in mixture

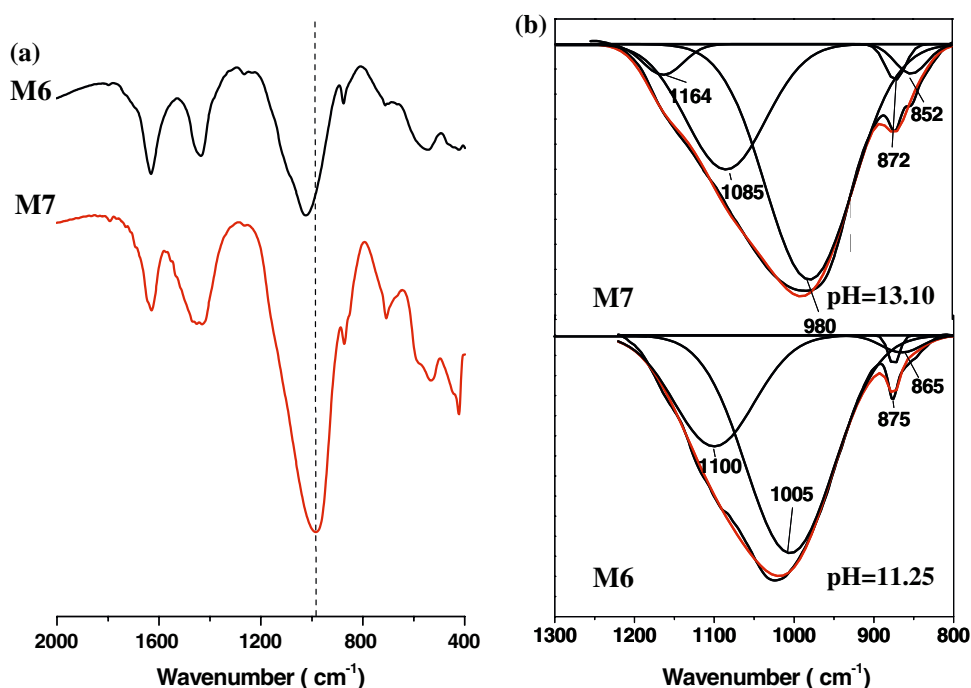


Table 6 Frequency position (cm⁻¹) and area (%) of the deconvoluted components in mixture gels

M6 (pH 11.25)		M7 (pH 12.87)	
ν (cm⁻¹)	Area (%)	ν (cm⁻¹)	Area (%)
865	3.88	852	2.8
875	1.38	872	2.12
1,005	64.68	980	61.58
1,100	30.05	1,085	29.83
–	–	1,164	3.64

3.3 C–S–H + N–A–S–H blended gels

This series of gels consisted in two blends prepared with different initial theoretical Ca/Si and Si/Al ratios at different pH values. As in the two previous cases, the blended gels were analyzed with FTIR technology (see Fig. 5a).

The shape of the M6 (synthesized at a high pH (11.25) with an initial theoretical Ca/Si ratio of 0.5 and a Si/Al ratio of 1) IR spectrum and position of the respective bands were more reminiscent of an N–A–S–H than a C–S–H gel. The main Si–O bond stretching band appearing at around 1,010 cm⁻¹ differed widely from the characteristic C–S–H gel band for the Si–O bond ν_3 , which normally peaks at around 970 cm⁻¹. The gel M7 (synthesized with theoretical ratios of Si/Al = 2 and Ca/Si = 1) spectrum however, showed a central signal at around 980 cm⁻¹ that concurred very closely with the stretching vibration band observed in C–S–H gels.

A comparison of the FTIR spectra for gels N7, M6, and C6 showed that the band corresponding to the T–O bond

asymmetric stretching vibrations appeared at a higher frequency on the FTIR patterns for the former two than on the gel C6 spectrum, denoting a higher degree of polymerization than in the C–S–H gels. In the patterns for gels N7 and M6, two peaks were likewise observed in the 800–500 cm⁻¹ zone, associated with vibrations in the tetrahedra that form the so-called secondary building units (SBU) and fragments of the aluminosilicate network. All this suggests that in general these gels had more intensely polymerized and very likely three-dimensional structures.

The same process as described above for C–S–H and N–A–S–H gels was followed to study the blended gels: i.e., the main band, attributed to T–O bond asymmetric stretching vibrations, was deconvoluted. The resulting spectra are reproduced in Fig. 5b. Table 6 gives the frequencies and area in percent for the components appearing on the Fig. 5b spectra.

Deconvolution of the main band for gel M6 revealed the existence of two key components: one at 1,005 cm⁻¹ and the other at 1,000 cm⁻¹ (see Table 6). In other words, this deconvoluted signal resembled the N–A–S–H gel bands very closely and the C–S–H gel peaks only scantily (see Fig. 1b). In the gel M7 spectrum the main component was shifted to lower frequencies (980 cm⁻¹). Here the signal resembled C–S–H gel peaks closely, confirming the above deductions. Two further components were observed in the deconvolution of the main signal for gel M7, at 1,085 and 1,164 cm⁻¹, implying that in this case the synthesized blend comprised two fractions, one with a calcium-rich and the other with a silica-rich gel.

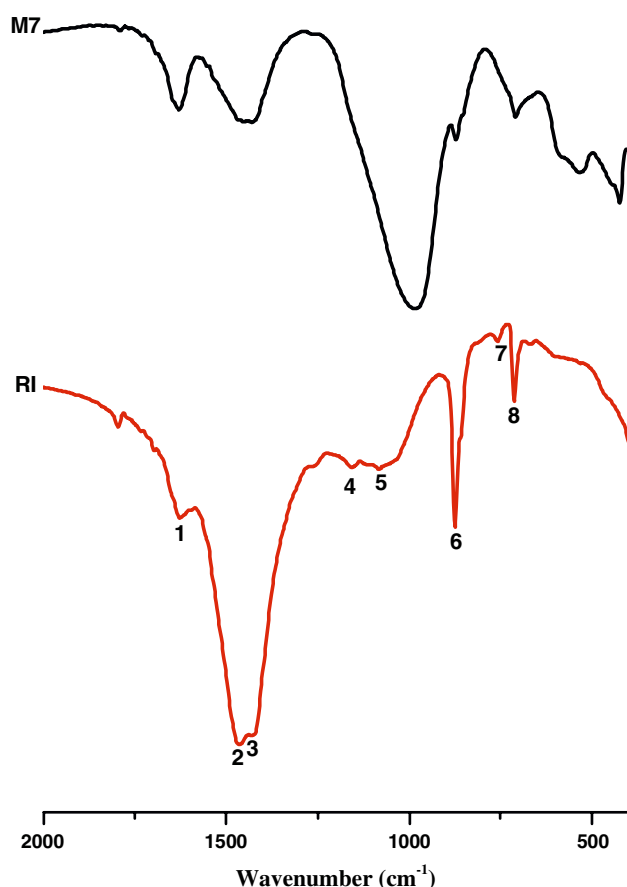


Fig. 6 FTIR spectra for the original sample M7 and their Takashima IR after the attack

3.3.1 Results of selective chemical attacks

Like the C–S–H gels, these blended gels were attacked with methanol/salicylic acid (Takashima attack [28]). The result was an insoluble residue accounting for ~12% of the initial gel, from which it may be deduced that both gels had a calcium-containing fraction. By way of example,

Table 7 FTIR bands assignments of Takashima IR (insoluble residue) of M7 gel after attack

Band	Frequency (cm ⁻¹)	Assignment
1	1,630	ν_4 O–H (H ₂ O)
2	1,470	ν_3 C–O (CO ₃ ²⁻)
3	1,424	ν_3 C–O (CO ₃ ²⁻)
4	1,160	ν_3 Si–O (silica gel)
5	1,081	ν_3 Si–O (silica gel)
6	879	ν_2 CO (CO ₃ ²⁻)
7	760	ν_4 Si–O
8	711	ν_4 C–O (CO ₃ ²⁻)

Fig. 6 shows the FTIR spectra for original gel M7 and the insoluble residue resulting from the Takashima attack. Table 7 gives the band assignments for the residue obtained after the attack. As the figure shows, the FTIR spectrum for the initial gel differed clearly from the spectrum for the residue remaining after the attack, signifying that the blended gel was more like the C–S–H than the N–A–S–H gels (in which the methanol/salicylic acid attack is ineffective). Moreover, the analysis of the FTIR pattern for the residue again denoted the presence of carbonates (two intense C–O bond asymmetric stretching vibration bands typical of aragonite appeared at 1,470 and 1,424 cm⁻¹), as well as, signals at around 1,160 and 1,060 cm⁻¹, characteristic of a silica gel.

The Si–O bond asymmetric stretching band (characteristic of C–S–H gels) appearing in the original gel was not visible in the residue left after the attack, indicating that the calcium-containing gel had dissolved (see Fig. 6).

4 Conclusions

The main conclusions of this work are:

- A simple procedure for synthesizing two different types of cementitious gels at laboratory temperature (C–S–H and N–A–S–H-type gels) has been successfully used.
- The pH value of synthesis was found to play a determinant role in the process:
 - For C–S–H gel: at pH < 11 the ν_3 Si–O band appears at high frequencies ($\approx 1,041$ cm⁻¹). The gel formed has higher SiO₂ content and polymerization degree than the normal C–S–H gel in OPC; However at pH ≥ 11 , the Si–O stretching band appears at around 975 cm⁻¹ as in conventional C–S–H gel.
 - For N–A–S–H gel: at high pH > 12.5 the band appears at $\approx 1,006$ cm⁻¹ (similar position to the N–A–S–H gels resulting from the alkali activation fly ash). At low pH values, the asymmetric stretching vibrations of to T–O (T = Si or Al) bond appears at high wavenumber, indicating a mixture of N–A–S–H gel and silica gel.
- The results obtained to date on the viability of this method to jointly synthesize the two gels (C–S–H and N–A–S–H) are not conclusive, due in part to the difficulty in distinguishing them—assuming that both are formed—with the characterization techniques used.

Acknowledgments This study was funded by the Directorate General of Scientific Research under project MAT2006//705 and also benefited from an I3P contract (ref. I3P-PC2004L) co-financed by the CSIC and the European Social Fund.

References

- Atkinson, Hearne JA, Knights CF (1989) *J Chem Soc, Dalton Trans* 2371
- Taylor HFW (1990) *Cement chemistry*. Ed. Academic Press, London
- Matsuyama H, Young JF (2000) *Adv Cem Res* 12:29
- Komarneni S, Breval E, Roy DM, Roy R (1986) *Cement Concrete Res* 16:580
- Saito F, Mi G, Hanada M (1997) *Solid State Ionics* 101–103:37
- Hong SY, Glasser FP (1999) *Cement Concrete Res* 29:1893
- Hong S-Y, Glasser FP (2002) *Cement Concrete Res* 32:1101
- Davidovits J, Davidovits M, Davidovits N (1994) *US Patent* 5,342,595
- Palomo A, Alonso S, Fernández-Jiménez A, Sobrados I, Sanz J (2004) *J Am Ceram Soc* 87(6):1141
- Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, van Deventer JSJ (2007) *J Mater Sci* 42:2917
- Fernández-Jiménez A, Palomo A (2005) *Microporous Mesoporous Mater* 86:207
- Criado M, Fernández-Jiménez A, Palomo A, Sobrados I, Sanz J (2007) *Microporous mesoporous mater* <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062>
- Iwahira T, Nakamura Y, Komatsu R, Ikeda K (2001) *J Eur Ceram Soc* 21:2515
- Fernández-Jiménez A, Vallepu R, Terai T, Mikuni A, Palomo A, Ikeda K (2006) *J Non-Cryst Solids* 352:2045
- Kessler VG, Spijksma GI, Seisenbaeva GA, Hakansson S, Blank DHA, Bouwmeester HJM (2006) *J Sol-Gel Sci Technol* 40:163
- Iler RK (1979) *The chemistry of silica; solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*. Ed. Wiley, New York
- Chirkova VF (1974) *The materials based on glass-like calcium-free aluminosilicates and sodium compounds*. PhD Thesis, Kiev Civil Engineering Institute, Kiev, 24
- Alonso S, Palomo A (2001) *Cement Concrete Res* 31:25
- Palomo A, Fernández-Jimenez A, Kovalchuk G, Ordoñez LM, Naranjo MC (2007) *J Mater Sci* 42:2958
- Luz Granizo M, Vlanco-Varela MT, Martínez-Ramírez S (2007) *J Mater Sci* 42:2934
- Yip CK, Lukey GC, Deventer JSJ (2005) *Cement Concrete Res* 35:1688
- Yu P, Kirkpatrick RJ, Poe B, Mcmillan PF, Cong X (1999) *J Am Ceram Soc* 82(3):742
- Mozgawa W, Sitarz M, Rokita M (1999) *J Mol Struct* 511:251
- Mozgawa W, Jastrzębski W, Handke M (2005) *J Mol Struct* 744–747:663
- Monsivais-Gámez E, Ruiz F, Martínez JR (2007) *J Sol-Gel Sci Technol* 43:65–72
- Criado M, Fernández-Jiménez A, Palomo A (2007) *Microporous Mesoporous Mater* <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.055>
- Lee WKW, van Deventer JSJ (2003) *Langmuir* 19(21):8726
- Takashima S (1958) *Semento Gijutzu Tempo XII*, pp 12–13
- García-Lodeiro I, Fernández-Jiménez A, Blanco-Varela MT, Palomo A (2007) *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, July, Canada

EFFECT OF ALKALIS ON FRESH C-S-H GELS. FTIR ANALYSIS

I. García Lodeiro^(a,*), D.E Macphee^(b), A. Palomo^(a) and A. Fernández-Jimenez^(a)

^a Eduardo Torroja Institute (CSIC). Serrano Galvache 4, 28033 Madrid – Spain

^b Department of Chemistry, University of Aberdeen, Metson Walk,
Old Aberdeen, AB9 2UE, Scotland

ABSTRACT

The present study addresses the effect of different concentrations of Na₂O on the structure of a composition of fresh C-S-H gels. The gels were synthesized from laboratory reagents, using calcium nitrate as the source of calcium and a sodium silicate solution for the silicon. A 10-M solution of NaOH was used to maintain a pH of over 13 throughout. The synthesized gels were exposed to different amounts of 8-M NaOH to determine their chemical stability and subsequently characterized with Fourier transform IR spectroscopy. The results showed that the addition of different concentrations of sodium leads to C-S-H gel modification even in the very short term.

Keywords: Calcium-Silicate-Hydrate (C-S-H); Spectroscopy; Alkalies

1. INTRODUCTION

For every tonne of Portland cement manufactured, approximately one tonne of CO₂, in addition to other greenhouse gases, is released into the atmosphere. In light of the adverse impact of the accumulation of these gases on the environment [1], acceptance of the use of alternative binders to replace Portland cement is growing. One such alternative is alkali-activated cement.

The use of fly ash to replace part of the Portland cement in traditional concrete has been shown to have a beneficial effect on durability [2-4]. Moreover, if part of the Portland cement can be replaced by waste materials, e.g. fly ash, the amount of cement needed and therefore the amount of CO₂ released into the atmosphere can be reduced. Proposals for using alkali-activated cement-ash blends (with high ash content) have been supported by findings reported in the recent literature [5-6]. Consequently, the effect of a high alkaline content on the respective reaction products merits attention.

The two majority products of Portland cement hydration are crystalline portlandite and an amorphous material known as C-S-H gel. The composition of this latter phase varies depending on factors such as pH, temperature and so on [7-10]. Most of the present knowledge about C-S-H gel structure has been gleaned from the study of the structure of 1.4-nm tobermorite- and jennite-type crystalline calcium silicate hydrates and has been reviewed recently by Richardson [11].

Tobermorite has a dreierkette-like structure [10] in which the same pattern of silica tetrahedra is repeated every three units on both sides of a central sheet of Ca-O. Two silicon tetrahedra (called tetrahedral pairs) share two oxygen atoms with the CaO, while a third (bridging tetrahedron) shares oxygen atoms with the pairing tetrahedra. Water molecules and additional calcium cations occupy the interlayer. The Ca/Si ratio is 0.83, but this value varies readily in less crystalline forms. Like tobermorite, jennite is structured around a central layer of CaO flanked by two rows of (dreierkette-type) silicates with calcium atoms and water molecules in the interlayer [10]. The chief difference between the two structures is that in jennite some of the silica tetrahedra in the simple dreierkette chain are replaced by OH groups, causing substantial undulation in the CaO layer. In C-S-H gels synthesized from alkaline silicates and calcium salts, the product generally formed is an imperfect version of 1.4-nm tobermorite (C-S-H gel I), whose Ca/Si ratio ranges from 0.67 to 1.5 [10].

* ¹ Corresponding autor.

E-mail address: iglodeiro@ietcc.csic.es (I. García Lodeiro).

This gel interacts with other cement components, and it is well known that sodium and aluminium oxides play a significant role in Portland cement reaction mechanisms and hydration kinetics [12-18]. In this paper, we address the effects of alkali at room temperature; the effect of alkaline oxides (Na_2O) on calcium silicate hydrates has been studied previously but essentially on gels synthesized at high temperatures or after lengthy reaction times [12-17]. Nelson, for instance, in gels synthesized hydrothermally (180-250 °C), found pectolite, a calcium sodium silicate, to be a stable phase that may co-exist with other calcium silicates typical of cement hydration, such as tobermorite and xonolite [13]. Bleckman et al. also mentioned the co-existence of these phases following hydrothermal reactions [14]. Sung-Yoon Hung et al [15] reported that C-S-H gels, reacting with various concentrations of NaOH and KOH, undergo a change in composition (Ca/Si ratio) and by analyzing cation adsorption and desorption on the gel, concluded that alkali-gel bonds are weak [15-16]. Nocún-Wczelick [17] showed that the presence of alkali hastened the formation of calcium silicate hydrate but this was poorly crystallized in comparison and that in some mixtures the transformation of this intermediate product into a higher order crystalline structure may be interrupted by the presence of alkalis.

These combined findings of the above authors [12-17] confirm that calcium silicate hydrate formation and properties are affected by the presence of alkalis. If a response to sustainable cement binders is to consider hybrid Portland cement – activated aluminosilicate systems, a need is therefore identified (and this would be the primary objective of the present study) to explore the short-term (72 hours) behaviour of fresh C-S-H gels in highly alkaline media.

2. EXPERIMENTAL

2.1 C-S-H gel synthesis

Four C-S-H gels with a target Ca/Si ratio of 1.9, chosen to best represent the composition anticipated in Portland cement pastes, were prepared by identical procedures as follows [18]: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution (200 ml of a 0.19M) was added drop by drop to a solution of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 ml; 0.1M) and NaOH (20 ml; 10M); deionized, decarbonated water was used throughout. The solution was stirred constantly during synthesis at a temperature under 5 °C; the experimental apparatus is depicted in Fig. 1. Pure nitrogen was streamed through the flask during synthesis to prevent carbonation. After the gel precipitated, the mix was stirred for 24 hours. It was then left to stand at laboratory temperature, 20-25 °C (for about two hours), until two clearly differentiated phases formed, a precipitate and a supernatant solution. The supernatant was removed and replaced by the same volume of fresh deionized water to remove the excess sodium and nitrate ions.

The mixture was stirred at laboratory temperature for a further 24 hours and again left to stand until two phases appeared, after which the supernatant water was removed. This supernatant was used to measure gel pH.

A small amount of each slurry was analyzed with FTIR to verify the formation of C-S-H gel. This involved filtering the slurry removed through a Büchner funnel under vacuum and then washing the filtrate with large volumes of distilled water (to remove any residual sodium and nitrate). The filtrate was then vacuum-dried on a watch glass in a desiccator at ambient temperature (20-25 °C). All the preceding operations were conducted in a nitrogen atmosphere inside an AtmosBag, to minimise the carbonation risk. The rest of the C-S-H gel slurry was divided and stored in four separate containers at ambient temperature until sodium was added. X-ray diffraction and SEM/EDX were carried out on samples to confirm product compositions.

2.2 Mixing C-S-H gels with 8-M NaOH. Effect of alkalis

NaOH (8M; BDH 'Convol') was added to three of the four slurries to study the effect of sodium on the structure of these fresh gels. The fourth gel was used as a control (N0). The 8-M NaOH solution was added to the other three in amounts that would generate target $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios of 2, 4 or 10 (gels N2, N4 and N10, see Table 1). The gels were mixed with the alkaline solution inside an AtmosBag. After all the sodium had been added, the mixtures were agitated on a rotating mixer for 72 hours, after which a sample of the mixture was taken, filtered in a Büchner funnel (in an N_2 atmosphere) and subsequently vacuum-dried in a desiccator. Samples for FTIR analyses were prepared by mixing 1 mg of sample with 300 mg of KBr and spectra were obtained using an ATIMATT-SON FTIR-TM series spectrophotometer at a

resolution of 1 cm^{-1} , over the range from 4000 to 400 cm^{-1} . Finally, a JEOL JSM 5400 scanning electron microscope equipped with a LINK-ISIS energy dispersive (EDX) analyser was used for micro-structural characterization of the samples.

2.3 C-S-H gel dissolution. Takashima attack (separation with methanol/salicylic acid)

All the gels were subjected to a selective chemical attack with methanol and salicylic acid (Takashima attack [19,20]), initially designed to separate the aluminate and ferrite from the siliceous phases of Portland cement clinkers, to obtain a deeper understanding of the phases precipitating during C-S-H gel synthesis and the effect of alkalis on their structure. The procedure is based on the formation of a soluble calcium complex. The phases containing calcium dissolve in the salicylic acid/methanol (SAM) medium, whereas those with no calcium in their composition form an insoluble residue after the attack. The gels were subjected to this attack. For this, a sample of each gel (1 g) was mixed with salicylic acid (6 g) and methanol (40 ml) during one hour. The insoluble residue obtained after the attack was filtered, dried and finally analysed by FTIR.

3. RESULTS

3.1 Effect of adding NaOH to C-S-H gels. FTIR and SEM/EDX analysis

All the results of FTIR characterization of the four C-S-H gels synthesized were reproducible. The vibration bands appearing on the FTIR spectra were the same for all the gels, and concurred with the signals characteristic of C-S-H gels previously described in the literature [21-26]. By way of example, Fig. 2 shows the FTIR spectrum for one of the gels (the control, N0), synthesized from laboratory reagents to a target Ca/Si ratio of 1.9. Table 2 gives the FTIR spectrum frequencies and band assignments for this gel (band assignments annotated 1-12). The FTIR spectrum shows a main narrow band at around 966 cm^{-1} (band 6), typical of the Si-O asymmetric stretching vibrations generated by Q^2 units, as well as a signal at 815 cm^{-1} (band 8) typical of Q^1 units [21,23]. Some authors point out that the presence of Q^3 and Q^4 units are possible in C-S-H gels with low C/S ratio [21, 26-27] or in mature and partly carbonated samples [28], but no Q^3 units were detected by this technique (i.e. at 1200 cm^{-1}) during this study. The series of bands in the $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ range is characteristic of Si-O-Si deformation vibrations (see Table 2). The intense narrow band at 3635 cm^{-1} on this spectrum is characteristic of the stretching vibrations generated by the O-H bonds in portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), from which it may be inferred that due to the high initial Ca/Si ratio (1.9) in these gels, a certain amount of portlandite precipitated with the C-S-H gel.

The signals appearing at around $1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, typical of C-O stretching vibrations, may be attributed to calcium carbonates (see Fig. 2). The obvious deduction is that despite the precautions taken, sample carbonation took place during the experimental stage, probably as samples were dried in the desiccator or during subsequent gel characterization.

Fig. 2(a) and (b) also show the FTIR spectra for the C-S-H gels after 72 hours of exposure to different concentrations of alkalis, in the ranges $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ and $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, respectively. The spectra show a series of significant changes even at a very early stage (see Fig. 2). The peak corresponding to portlandite (narrow band at around 3635 cm^{-1} typical of O-H stretching vibrations), for instance, disappeared after the NaOH was added. The intensity of the bands attributed to carbonates was also found to rise when the $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio was ≥ 4 (see Fig. 2(b), spectra N4 and N10). Consequently, the disappearance of the band at 3635 cm^{-1} may be due to portlandite carbonation. However, this effect has been observed before where carbonation was not evident [29] in the bulk sample (carbonation had occurred during FTIR analyses) and it is proposed, that the disappearance of the band at 3635 cm^{-1} may also be explained by adsorption of Ca onto the surface of a modification product or products of the C-S-H gel or onto N-S-H gels. It is suggested that either sodium silicate gels form under the influence of increased NaOH concentrations or that C-S-H itself is modified to higher degrees of silicate polymerisation by the effect of NaOH addition. In either case, new gel surfaces are likely to provide the necessary sites for cation adsorption.

Further, the spectra show that the various concentrations of sodium caused no shift in the position of the main band corresponding to Si-O stretching vibrations; for $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios ≥ 4 , however, the shape and intensity of this peak varied perceptibly, from narrow and intense to broad and less intense, with the

appearance of shoulders at 1033 cm^{-1} (in gel N4) and 1109 cm^{-1} (in gel N10), neither of which was visible on the control sample spectrum (see Table 2). These changes are associated with the possible formation of a silicon-rich gel with some sodium in its composition, as discussed below.

Another feature to be highlighted is that despite the precautions taken to prevent carbonation, the gels experienced some carbonation. Fig. 2(b) shows, moreover, that the intensity of the carbonate bands (at around 1460 cm^{-1} , assigned to calcite) increased with the alkaline content in the gels. Gels N4 and N10, with target $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios of 4 and 10, respectively, were the ones most intensely carbonated. In cement pastes, carbonation is largely controlled by the alkaline content of the solution in the pores and increased pH (the addition of NaOH has been shown to hasten concrete carbonation) [30]. In addition to the speed and degree of sample carbonation, alkali content also impacts on carbonation depth [30,31]. Consequently, one possibility that must not be ruled out is that sample carbonation may generate a residue in the form of an amorphous silicate, with a higher degree of polymerization than the C-S-H gel [32-33].

The gels were also analysed by SEM/EDX (Fig 3 shows a histogram of Ca/Si values). Table 3 shows the range of compositions for all gels; N0 (control sample) and N2, N4 and N10, samples with extra sodium. The EDX analyses of gel N0 shows Ca/Si ratios ranging from 1.1– 1.8 but with the main grouping of analyses around 1.4. No carbonates were detected in this sample, but portlandite was observed and explains the deviation from the target value of 1.9. The analysis of sample N2 shows a significant spread in compositions in the range $0.98 < \text{Ca/Si} < 4.55$, the highest values again likely due to interference from precipitated $\text{Ca}(\text{OH})_2$; most of the compositions have $\text{Ca/Si} < 1.9$. With higher NaOH loadings, more significant variations in composition were observed. Again, precipitated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or CaCO_3 is likely to influence the analysis at the higher Ca/Si values, but significantly, for the N4 set, the lower limits of Ca/Si ratio extends down to around 0.6, below that which represents the lower limit of Ca/Si for C-S-H gels in a Na_2O -free system. Finally, the N10 system shows two different kinds of gels; a C-S-H gel containing small amounts of sodium (up to $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ of 0.012) and analogous to the other gels observed, and a gel having considerably higher levels of sodium with the indicative composition $\text{N}_{1.86}\text{C}_{3.16}\text{SH}_x$. It is not yet clear how representative this composition is of precipitated gels in this system, considering the influences of other phases present, and further investigation is required.

3.2 Results of selective chemical attacks

A selective chemical attack with methanol/salicylic acid [19,20] was conducted to confirm the hypotheses explored in this study, with respect to the phases that precipitate during C-S-H gel synthesis and the formation of possible new phases when sodium is added to the gels.

Fig. 4 (a) shows the FTIR spectra of the insoluble residues remaining after chemical attack on the control C-S-H and the sodium-containing gels. Fig. 4(b) shows the FTIR spectra generated when those spectra were subtracted (with the aid of computer software) from the spectra of the original samples. The spectra for the insoluble residue remaining after the attack contain, in addition to the bands characteristic of carbonates (around 1450 cm^{-1}), a broad signal at a frequency higher than the position of the band typical of C-S-H gels. This band appears at around 1086 cm^{-1} (in the spectrum for the residue corresponding to gel N0). In all other cases, the same band appears at lower frequencies, and has a shoulder at 1142 cm^{-1} ; again, these signals would correspond to Si-O stretching vibrations in a silicon-rich gel. The downward shift in this main band may mean that the silicon-rich gel took up sodium in its structure, but not calcium. These kinds of gels, which do not include calcium in their composition are not affected by the methanol/salicylic acid attack[23].

All the spectra obtained by subtracting the insoluble residue from the original sample spectra (Fig. 5(b)), which correspond, therefore, to the part of the gel that dissolves in the methanol/salicylic acid solution, contain the bands typical of C-S-H gels [21,23]: a main signal at around 970 cm^{-1} , corresponding to the Si-O asymmetric stretching bands in Q^2 units, a band at 810 cm^{-1} typical of the Si-O symmetric vibrations in Q^1 units, and a series of signals in the $650\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ range, typical of δ Si-O-Si deformation vibrations.

4. DISCUSSION

The effect of alkalis on calcium silicate hydrate composition and morphology is a subject that should be given careful consideration in the future. The present FTIR study of certain C-S-H gels revealed substantial changes in gel structure after exposure to a highly alkaline solution. The frequency of the main band appearing on the spectrum for the control C-S-H gel (N0) does not change when sodium is added,

but the variation in its shape is a possible sign of the precipitation or appearance of new phases that are not typical components of C-S-H gels. A band at around 670 cm^{-1} potentially furnishes information on the structural order of the gel [21] but, whilst the apparent decrease in intensity of this band in the present study could be indicative of C-S-H gel degeneration or alteration due to exposure to high concentrations of sodium, it is more likely to be due to dilution of the sample by precipitated CaCO_3 . In fact, carbonation was observed by FTIR in gels taking up high concentrations of sodium but this was found to be a consequence of exposure of sub-samples during FTIR analysis [34]. The disappearance of the portlandite band from FTIR spectra for sodium-containing samples could also be attributed to carbonation but portlandite also disappeared in the main samples which were less susceptible to carbonation effects. Therefore, the possibility of Ca being redistributed on silicate-rich gel surfaces remains an alternative mechanism for the loss of portlandite as sodium hydroxide content increases.

The results of the chemical attacks (with methanol/salicylic acid) generated valuable information. The presence of an insoluble residue confirmed that other phases precipitated together with the C-S-H gel or that the products formed were modified during chemical attack. In gels N0 (control) and N2 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2$), the residue after the attack accounted for 2 and 2.8% of the original sample masses, respectively. Consequently, nearly all the control gel may be regarded to comprise C-S-H; and in the case of gel N2, the addition of a relatively low concentration of sodium would not appear to cause massive degeneration of the C-S-H gel, at least during the first 72 hours.

The FTIR analyses of the insoluble residues remaining after the chemical attack on gels N0 and N2 contain a wide band at around 1086 cm^{-1} , characteristic of the Si-O stretching vibrations in a silica gel [21,23]. Based on these results, and given that the percentage of insoluble residue remaining after these gels were attacked was very low, it might be thought that together with the original C-S-H gel, a silica-rich gel with little calcium in its composition may have been formed (due to an excess of starting reagent). Such a possibility has been addressed in the literature [14, 21-23,29-30,35-36].

It is known that even in Na_2O -free C-S-H, the degree of silicate polymerisation is dependent on Ca/Si ratio [37-38], with higher degrees of condensation being evident in gels with $\text{Ca}/\text{Si} < 1.25$. It is also acknowledged [15] that the introduction of NaOH to C-S-H can result in a lowering of the Ca/Si ratio. It is not clear if the effect of Na_2O addition is sufficient in this study to suppress Ca/Si ratios to such a level that polymerisation effects in the silicates are induced [39], but if so, it could be expected that a higher insoluble residue could be expected with a higher degree of silicate polymerisation (based on the chemistry of the SAM treatment [19]). If such a model is correct, the Na_2O -induced suppression of Ca/Si ratio may be insufficient to promote silicate polymerisation with $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 \leq 2$. This would be consistent with the low levels of insoluble residue following SAM treatment of gels with target $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 \leq 2$.

However, the SAM treatment on gels N4 and N10 (with $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios of 4 and 10, respectively) generated residues amounting to over 50% of the total original masses (see Table 4). This may be an indication that for $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios ≥ 4 , C-S-H gels undergo significant modification, forming one or several phases either not susceptible to or only partially reactive to the SAM treatment. The FTIR data are also consistent with a more polymerised silicate; the residue for gel N4 generated an intense band at around 1078 cm^{-1} , with a shoulder at 1140 cm^{-1} , likely to be due to the Si-O asymmetric stretching bands in a silicon-rich gel [21]. The shift of this band on the residue spectrum to frequencies lower than the signal appearing in the gel N0 residue spectrum (from 1086 to 1078 cm^{-1}) may mean that the silicon-rich gel has taken up sodium in its structure. The spectrum for the residue from gel N10 exhibits the same bands as the N4 residue spectrum.

The main band corresponding to the Si-O bond asymmetric stretching vibrations in Q^2 units was examined more thoroughly to acquire a fuller understanding of the effect of sodium on these fresh C-S-H gels. This involved deconvoluting the signal generated in the 700 to 1300 cm^{-1} range of the spectrum with computer software that fits the theoretical curve (comprising a series of the overlaid peaks) to the original spectrum. The band was deconvoluted taking account of the frequencies of the C-S-H gel bands in the FTIR spectra (Fig. 2) and the band positions on the spectra for the insoluble residue remaining after the gels were attacked with methanol and salicylic acid. The deconvolution results for the control gel (with no additional sodium, sample N0) and gels N2, N4 and N10 are reproduced in Fig. 5.

As the figure shows, gel N0 (control C-S-H gel) has five distinct components. The first, appearing at around 815 cm^{-1} , would correspond to Si-O symmetric stretching vibrations, while the component appearing at around 970 cm^{-1} would correspond to asymmetric stretching vibrations (ν_3 Si-O, Q^2 units) in

the C-S-H gel [21,23]. A smaller component is visible at around 864 cm^{-1} , which would correspond to the presence of carbonates. The two components appearing at around 1090 cm^{-1} and 1140 cm^{-1} could be equated to the bands characteristic of the Q^3 and Q^4 silicon tetrahedra in a silica-rich gel [15,22-23]. In other words, the deconvolution of this main band in the sample may be suggesting that a small amount of a silica gel precipitated with the C-S-H gel during synthesis.

When these gels were mixed with caustic NaOH in amounts corresponding to $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios ranging from 2 to 10, slight changes were observed in both the vibration frequencies and the areas of the respective peaks in the deconvoluted components. On the one hand, the main component (Si-O asymmetric stretching vibrations) shifted to slightly lower frequencies than observed in the control (without sodium); furthermore, the area of this component reduced (see Fig. 5).

The band corresponding to Si-O symmetric stretching vibrations (appearing at around 815 cm^{-1} in the control gel) practically disappeared at target $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios ≥ 4 (moreover, with such high ratios the shape of the deconvoluted band varied considerably). This may be interpreted to mean that exposure to high concentrations of NaOH brings about significant short-term alteration in C-S-H gels.

In addition, a new component was observed to appear at around 1030 cm^{-1} , which could not be fitted to the control gel N0 spectrum and is consequently attributed to the binding of sodium onto a silicate-based gel. The area of this component rose with NaOH concentration (see Fig. 5). The components with frequencies of around 1145 cm^{-1} and 1080 cm^{-1} , attributed to a more highly condensed silica-rich gel, appear in all the deconvoluted spectra, suggesting the incomplete reaction of starting materials in N0 but the change in the peak shape for the other gels confirms that NaOH addition strongly modifies the C-S-H gel. The mechanism involved in this process has still not been determined, however. The two possible explanations are not mutually exclusive, but may actually be complementary. The first would be based on gel carbonation. C-S-H gel is highly prone to react with atmospheric CO_2 , resulting in carbonation. Gel carbonation, which is enhanced by high alkalinity, favours silicate polymerization [30-33]. However, the degree of carbonation must be sufficient to reduce Ca/Si ratios in the gel to around 1.25 or below. The presence of components at around 1080 and 1140 cm^{-1} confirm the precipitation of a silica-rich gel, but it should be acknowledged that these features would also be present for a sodium silicate-like gel also. The second, and more likely hypothesis is that the addition of high concentrations of alkali to fresh C-S-H gels directly promotes gel modification, specifically silicate polymerisation and a redistribution of Ca to surface sites, even in the short term.

Fig. 6 shows the standardized area percentages of the deconvoluted signals depicted in Figure 5. Note the significant decrease in the area corresponding to the C-S-H gel component (appearing at around 970 cm^{-1}) with the increase in the amount of sodium in the medium, and the virtual disappearance of the component at 816 cm^{-1} , confirming the modification of the C-S-H. In addition to those corresponding to C-S-H gel components, two new bands appear at 1080 cm^{-1} and 1145 cm^{-1} , which are consistent with the vibrations of a silicate-based gel. The presence of this gel was confirmed by the results of the FTIR analysis of the insoluble residue remaining after the selective attack on these gels with methanol and salicylic acid. Finally, a further new component, not present on the gel N0 spectrum, was observed at around 1030 cm^{-1} . Fig. 6 clearly shows that its area increases with the alkaline concentration in these gels, providing further evidence of the appearance of a new phase when the gel is exposed to such highly alkaline media.

5. CONCLUSIONS

The following conclusions may be drawn from the results of the present research:

- High NaOH concentrations in fresh C-S-H gels brings about gel modification, even in the very short term (72 hours).
- C-S-H gel carbonation is enhanced by alkali content.
- The alteration of these gels in the presence of high concentrations of NaOH may be due to two factors:
 - gel carbonation (enhanced by high alkalinity) leading to silicate polymerization, generating a silicate-rich gel residue.
 - alkali-induced modification of the original C-S-H gel, favouring the formation of a Ca-containing N-S-H gel.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

The present research was funded by the Ministry of Education and Science through project BIA2004-04835 and by the Spanish Council for Scientific Research in the form of the award of pre-doctoral grant I3P to Inés García-Lodeiro and a post-doctoral contract (ref. I3P-PC2004L) to Dr Ana Fernández-Jiménez.

7. REFERENCES

1. E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements, *Cem. Concr. Res.*, (34) (2004) 1489-1498
2. R.F. Bleszynskisnd and Michael D.A Thomas, Microstructural studies of alkali-silica reaction in Fly-ash Concrete immersed in alkaline solutions, *Adv. Cem. Based Mat.*, (7) (1998) 766-778.
3. M.H. Shehata and M.D.A Thomas, The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Res.* (30) (2000) 1063-1072.
4. M.H. Shehata and M.D.A Thomas, Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali silica reaction in concrete, *Cem. Concr. Res.* (32) (2002) 341-349.
5. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalulchuck, L.M Ordoñez and M.C Naranjo ,OPC-Fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration, *J. Mat. Sci.* (42) (2007) 2958-2966
6. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M. Ordoñez and M.C. Naranjo, Cementitious systems with lower cement content (< 30%): Alkaline Hydration, 12th International Congress on the Chemistry of Cement “Montreal (Canada) July 2007
7. H.F.W Taylor, *Cement Chemistry*, Academia Press (London) 1990
8. E.P. Flint, H.F. McMurdie, L.S. Wells, Formation of hydrated calcium silicates at elevated temperatures and pressures, *Tour. Nat. Bureau of Standards*, (21) (1938) 617-638
9. H. Matsuyama, J.F Young, ,Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate en aqueous solution, *Adv. Cem. Res.* (12) (2000) 29-33.
10. J.J. Chen, J.J Thomas, H.F.W Taylor, H.M. Jennings, Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cem. Concr. Res.* (34) (2004) 1499-1519
11. I.G Richrardson, Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland Cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cem. Con. Res.* (34) (2004) 1733-1777
12. W. Nocún-Wczelick, ,Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions , *Cem. Concr. Res.* (27) (1997) 83-92
13. E.B. Nelson, ,Effects of Na₂O on calcium silicate hydrates at elevated temperatures , *Cem. Concr. Res.* (7) (1977) 687-694
14. E.A Blakeman, J.A Gard, C.G Ramsay, H.F.W Taylor,” Studies on the system sodium oxide-calcium oxide-silica-water, *J Appl Chem Biotechnol* (24) (1974) 239-245
15. Sung-Yoon Hong and F.P Glasser, Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase, *Cem. Concr. Res.* (29) (1999) 1893-1903
16. Sung-Yoon Hong and F.P Glasser, Alkali sorption by C-S-H and CASH gels. Part II. Role of alumina, *Cem. Concr. Res.* (32) (2002) 101-1111
17. W. Nocún-Wczelick, Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicates hydrates, *Cem. Concr. Res.* (29) (1999) 1759-1767
18. G.K. Sun, J. Francis Young, R. James Kirkpatrick, The role of aluminium in CSH: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples, *Cem. Conc. Res.* (36) (2006) 18-29
19. S. Takashima (1958) *Semento Gijutzu Tempo* XII, 12-13
20. F. Treviño and M. T Blanco, Determinación de la composición mineralógica del clinker por microscópica cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X, *Materiales de la Construcción*, (190-191) (1983) 103-114
21. Ping Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan and X. Cong, J. ,Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far- Infrared Spectroscopy, *J. Am. Ceramic. Soc.*(82), 3 (1999), 742
22. I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T Blanco-Varela and A. Palomo, Synthesis and Characterization of cementitious gels (C-S-H and N-A-S-H). Compatibility Study, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Canada, July 2007

23. I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, M.T Blanco-Varela and A. Palomo, FTIR study of the Sol-Gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H gel, *J Sol-Gel Sci. Technol* (2008) 45:63–72
24. M. Hanke, “Vibrational spectra, Force constants, and Si-O bond character in calcium silicate crystal structure”, *Appl. Spectrosc.* (40) (1986) 871-877
25. P.F McMillan, R.L Remmele, “Hydroxyl sites in SiO₂ glass: A note on Infrared and Raman Spectra”, *Am. Mineral.* (71) (1986) 772-778
26. R.J Kirkpatrick, J.L Yarger, P. MacMillan, Ping Yu, X. Cong, Raman Spectroscopy of CSH, Tobermorite and Jennite, *Advn Cem Bas. Mat.* (5) (1997) 93-99
27. X. Cong, R. J. Kirkpatrick, ²⁹Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate, *Adv. Cem. Bas. Mat.* (3) (1996) 144-156
28. S. Thomas, K. Meise-Gresch, W. Müller-Warmuth, I. Odler, “MAS NMR Studies of Partially Carbonated Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes,” *J. Am. Ceram. Soc.*, (76) (1993) 1998–2004
29. I. García-Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, “ Effects of adding alkalis and aluminium to fresh synthetic C-S-H gel”, 27th Cement and Concrete Science Conference, London, UK, 17th-18th Sep (2007)
30. K. Kobayashi, Y. Uno, Influence of alkali on carbonation of concrete. Part I. Preliminary Test with mortar specimens, *Cem. Concr. Res.* (19) (1988) 821-826
31. K. Kobayashi, Y. Uno, Influence of alkali on carbonation of concrete. Part II: Influence of alkali in cement rate of carbonation of concrete *Cem. Concr. Res.* (20) (1990) 619-622
32. K. Garbev, P. Stemmermann, L. Black, C. Breen, J. Yarwood, B. Gasharova, Structural Features of C-S-H (I) and Its carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases, *J. Am. Ceram. Soc.* (90) (2007) 900-907
33. L.Black, C.Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, B. Gasharova Structural Features of C-S-H (I) and Its carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study. Part II: carbonated Phases, *J. Am. Ceram. Soc.* (90) (2007) 908-917.
34. I. García-Lodeiro, D.E Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect on fresh CSH gels of the simultaneous adding of alkali and aluminium, *Cem. Conc. Res.* 2007 (Submitted)
35. S.A.S El-Hemaly, T. Mitsuda, H.F.W Taylor, Synthesis of normal and anomalous tobermorites, *Cem. Concr. Res.* (7) (1977) 429-438
36. P.A. Slegers, P.G Rouxhet, Carbonation of hydration products of tricalcium silicate, *Cem. Conr. Res.* (1976) 381-388
37. D.E Maphee, E. E. Lachowski and F.P Glasser., Polymerisation effects in C-S-H: Implications for Portland Cement Hydration, *Adv. Cem. Res.* 1 (3) (1988) 127-133
38. L.Black, K. Garbev, P.Stemmermann, K. R. Hallam, G. Allen, Characterization of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy, *Cem. Con. Res.* 33 (2003) 899-911
39. D.E. Macphee, K. Luke, F.P Glasser, F.P. and E.E Lachowski, Solubility and Ageing of calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions at 25 °C, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (4) (1989) 646-654



Fig. 1. Photograph of the apparatus used to synthesize C-S-H gels

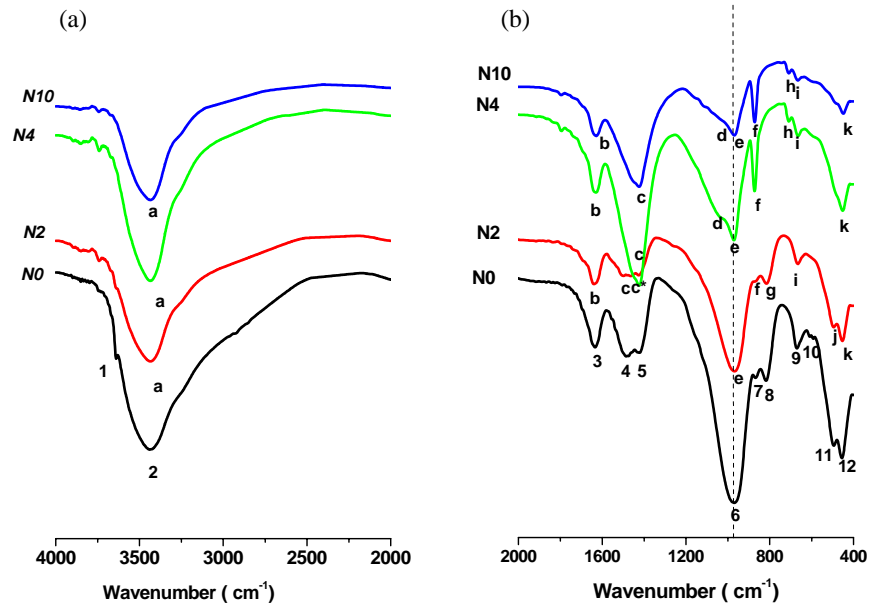


Fig. 2. Effect of 8M NaOH on C-S-H gels. FTIR spectra for gels N0, N2, N4 and N10 (a): in the 4000-2000 cm^{-1} range. (b): in the 2000-400 cm^{-1} range

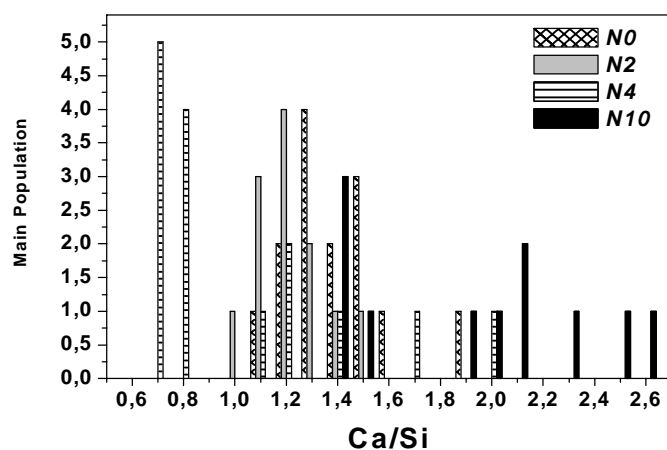


Fig. 3. Histogram of the Ca/Si ratio in gels.

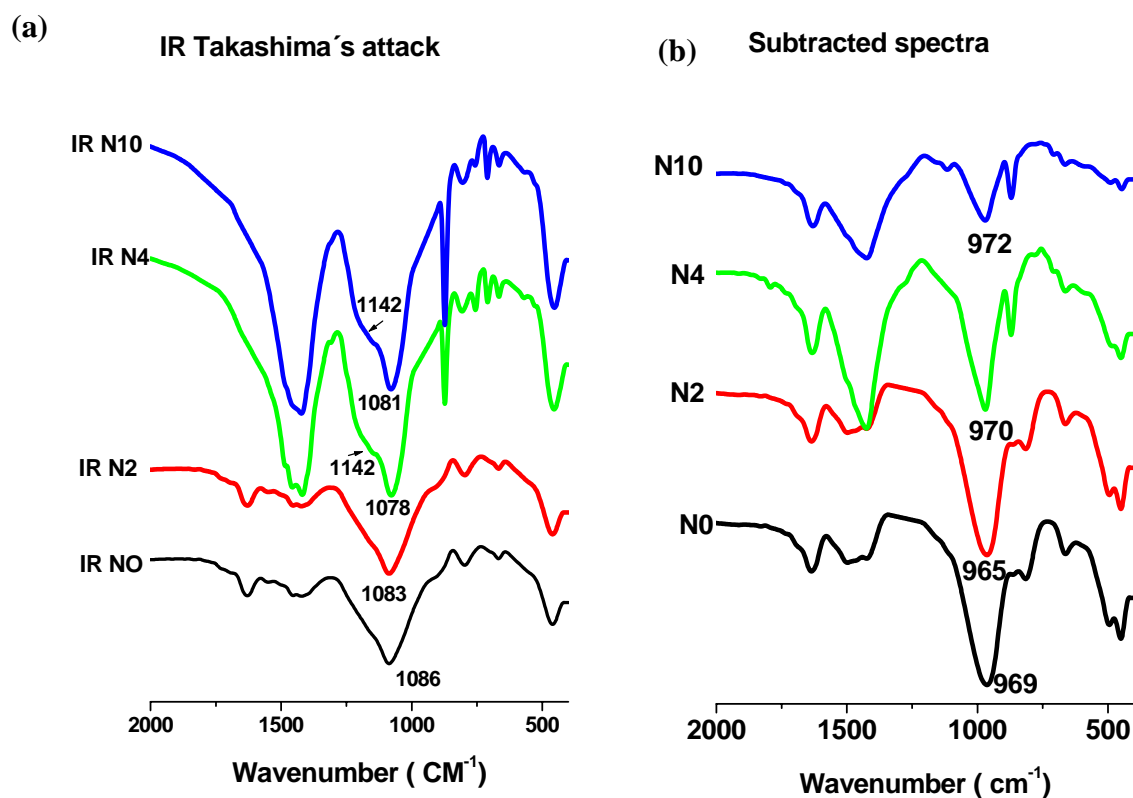


Fig. 4 FTIR spectra (a) for insoluble residue (IR) after Takashima attack and (b) spectra resulting from subtracting the spectra in (a) from the spectra for gels N0, N2, N4 and N10

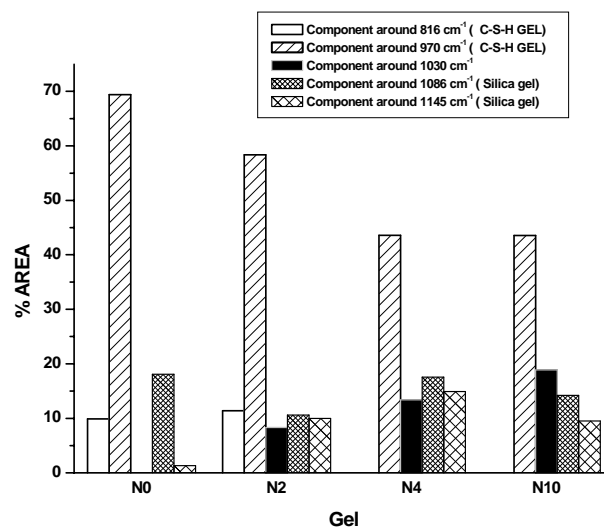
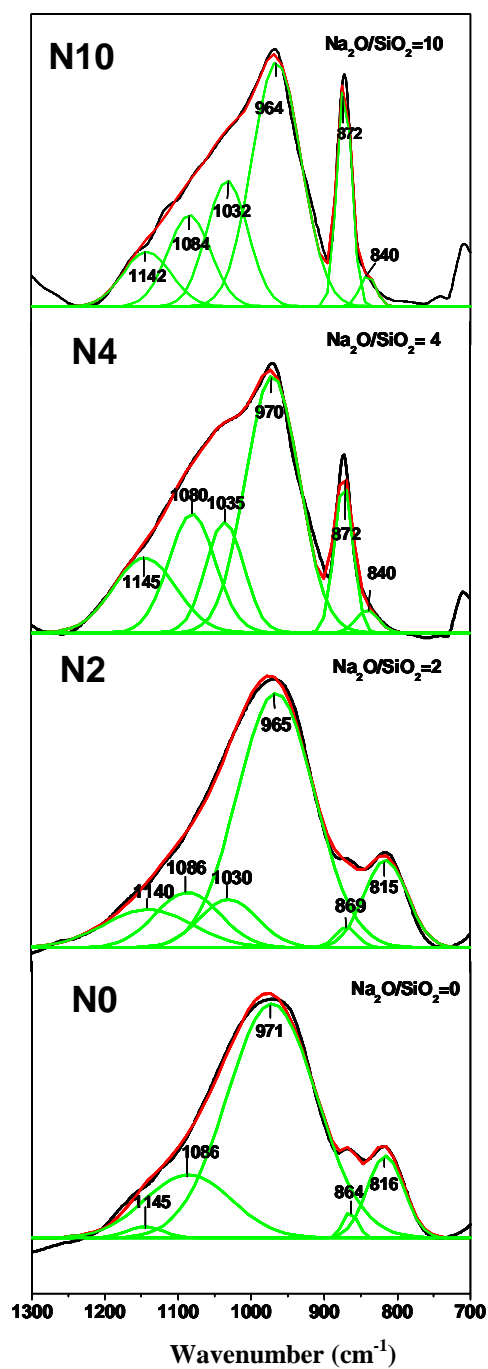


Fig 6. Variation in the areas of deconvoluted components for gels N0, N2, N4 and N10

Fig. 5. Deconvolution of the Si-O asymmetric stretching band in C-S-H gels (FTIR)

Table 1. Raw material proportions for gel synthesis.

Gel	Ca/Si (1)	NaOH 8 M (2) (ml)	Na ₂ O/SiO ₂ (3)	pH (4)
<i>N0</i>	1.9	-	-	13.13
<i>N2</i>	1.9	5	2	13.20
<i>N4</i>	1.9	10	4	13.17
<i>N10</i>	1.9	25	10	13.15

(1) target Ca/Si ratio in initial gels; (2) volume of 8-M NaOH added to C-S-H gel slurries; (3) target Na₂O/SiO₂ ratios in gels after adding sodium in the form of 8-M NaOH; (4) gel pH measured in the supernatant liquor using a pH meter, once the gel has been synthesized. We have to consider pH value can change during reaction.

Table 2. Gel N0, N2, N4 and N10 band assignments [21,23]

Band	Gel N0 (cm ⁻¹)	ASSIGNED TO	Band	Gel N2 (cm ⁻¹)	Gel N4 (cm ⁻¹)	Gel N10 (cm ⁻¹)	ASSIGNED TO
1	3635	ν OH (Ca(OH) ₂)	a	3432	3436	3438	ν OH (H ₂ O)
2	3439	ν OH (H ₂ O)	b	1635	1630	1626	δ OH (H ₂ O)
3	1631	δ OH (H ₂ O)	c	1489	1424	1424	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)
4	1470	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)	c*	1463	--	--	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)
5	1417	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)	d	-	1033	1109	ν Si-O
6	966	ν Si-O (C-S-H) Q ²	e	966	970	968	ν Si-O (C-S-H) Q ²
7	865	ν_2 CO (CO ₃ ²⁻)	f	867	872	871	ν_2 CO (CO ₃ ²⁻)
8	815	ν Si-O (C-S-H) Q ¹	g	813	-		ν Si-O (C-S-H) Q ¹
9	667	δ Si-O-Si	h	-	709	710	ν_2 CO (CO ₃ ²⁻)
10	590	δ Si-O-Si	i	664	665	666	δ Si-O-Si
11	491	δ Si-O-Si	j	491	-	--	δ Si-O-Si
12	453	δ Si-O (SiO ₄ Td)	k	452	453	449	δ Si-O (SiO ₄ Td)

Table 3. EDX analyses of gels

	N0		N2		N4		N10	
Analyses	C/S⁽¹⁾	N/S⁽²⁾	C/S⁽¹⁾	N/S⁽²⁾	C/S⁽¹⁾	N/S⁽²⁾	C/S⁽¹⁾	N/S⁽²⁾
1	1,224	0,017	1,207	0,004	1,108	0,001	3,065	1,865
2	1,592	0,014	2,383	0,023	0,797	0,005	2,025	0,623
3	1,099	0,004	1,114	0,015	0,648	0,004	3,167	0,033
4	1,205	0,014	3,471	0,006	8,608	0,124	4,342	0,071
5	1,410	0,009	1,109	0,000	2,465	0,024	1,126	0,020
6	1,222	0,024	0,962	0,027	1,985	0,024	1,069	0,015
7	1,102	0,000	4,285	0,000	0,671	0,015	2,584	1,261
8	1,314	0,006	1,037	0,017	1,604	0,000	1,649	0,063
9	1,211	0,006	1,175	0,021	7,498	0,035	2,470	0,137
10	1,490	0,000	1,494	0,033	0,692	0,000	1,004	0,042
11	1,142	0,020	1,194	0,020	0,784	0,006	2,974	0,019
12	1,423	0,006	1,280	0,010	0,727	0,013	3,890	0,132
13	1,396	0,014	1,394	0,015	0,616	0,001	2,277	0,087
14	1,808	0,008	1,063	0,011	0,629	0,000	1,554	0,065
15	-	-	1,035	0,002	1,360	0,030	2,929	0,008
16	-	-	-	-	0,704	0,010	2,016	0,012
17	-	-	-	-	1,198	0,024	1,067	0,032
18	-	-	-	-	1,070	0,002	-	-

(1) C/S: CaO/SiO_2 (2) N/S : $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$

Table 4. % IR (insoluble residue) after Takashima attack

GEL	% IR
N0	2.07
N2	2.68
N4	73.73
N10	68.82

Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium

I. García Lodeiro^(a,1*), D.E Macphee^(b,2*), A. Fernández-Jimenez^(a) and A. Palomo^(a)
^a Eduardo Torroja Institute (CSIC). Serrano Galvache 4, 28033 Madrid – Spain
^b Department of Chemistry, University of Aberdeen, Metson Walk,
 Old Aberdeen, AB9 2UE, Scotland

ABSTRACT

The primary purpose of this research was to study the short-term effects on C-S-H gels (synthesized from laboratory reagents) of the simultaneous addition of alkali and aluminium. C-S-H gels (synthesized at pH values of over 13) were mixed with different concentrations of aluminium nitrate and sodium hydroxide. The gels were characterized by FTIR, TEM/EDX and XRD 72 hours later. The results showed that the presence of alkali and aluminium had a clear effect on C-S-H gels and prompted the modification of the gels and/or precipitation of new phase (a calcium aluminosilicate) whose composition differed substantially from the composition of the original C-S-H gel.

Keywords: Calcium-Silicate-Hydrate (C-S-H); Spectroscopy; TEM; strätlingite

1. INTRODUCTION

In recognition of the environmental impacts of Portland cement manufacture, alternative binder systems are being investigated. One promising direction is in the alkali activation of cement-fly ash mixes with very high ash contents [1-2].

It is now well established that the main binding product of Portland cement hydration is a calcium silicate hydrate known as C-S-H gel [3]. Similarly, a three-dimensional alkaline aluminosilicate, (N-A-S-H) gel [4], is the primary product of alkali activated fly ash. Alonso and Palomo [5-6] and van Deventer et al. [7] observed that the precipitation of both gels is possible in alkali activated blends made with metakaolin and Ca(OH)₂. In alkali-activated ash-cement blends, high system alkalinity is a determining factor that must be borne in mind when studying the compatibility and behaviour of the two gels in such media. In a previous study [8], adding high concentrations of alkaline oxides to C-S-H gel structures was found to modify the original gel in the early reaction stages.

Another element present in these blends is aluminium. Its role in C-S-H gel structure has been the subject of extensive research [9-18]. Aluminate ions are known to be readily taken up into calcium silicate hydrate structures, occupying linking tetrahedral positions and promoting chain lengthening/cross linking. However, the underlying mechanisms of this substitution and its effect on the chemical behaviour of the gels have yet to be clearly determined [15].

Taylor, in 1990, reported that aluminium only replaces silicon in bridging tetrahedra in the drierkette chains of C-S-H gel [3] and later, Faucon et al [13], furnished detailed information on aluminium uptake in tobermorite-type C-S-H gels. Faucon *et al*'s structural model inferred that aluminium may be taken up in 4-coordination, replacing the silicon in both the bridging and pairing tetrahedra in the drierkette chains; in 5-coordination, locating in-between the structural layers; or in 8-coordination, replacing the calcium in the Ca-O sheet [13-14].

More recently, Andersen et al [15-16] confirmed the presence of aluminium in 4, 5 and 6 co-ordination in C-S-H gels and hydrated white cement pastes after long periods of time (3 years). They believed tetrahedral coordination of this cation to be possible only where it replaces the silicon in bridging tetrahedra. Under this model, pentahedral coordination would occur in between the layers of the drierkette

^{1,2} Corresponding author.

¹ E-mail address: iglodeiro@ietcc.csic.es (I. García Lodeiro).

² E-mail address: d.e.macphee@abdn.ac.uk (D.E Macphee).

chain of the gel and octahedral coordination would only take place when the aluminium forms a part of the hydroxyaluminates or calcium aluminate hydrate phases associated with C-S-H particles; these authors therefore disagree with Faucon et al., ruling out the possibility of octahedral coordination and replacement of the calcium in the middle Ca-O sheet [15-16].

Recent results by G.K. Sun et al. [17] showed that the tobermorite structure is not modified by aluminium uptake and that tetrahedrally coordinated aluminium is incorporated as bridging tetrahedra in drierkette (silicate) chains with Q^2 and Q^3 linkages. Like Andersen et al., these authors believe that 5- and 6-coordination would be related to the existence of hydroxyaluminates, calcium aluminate hydrates and/or sodium aluminate hydrates associated with the C-S-H gel in the interlayers and/or on the surface of the particles. Further, Fernandez Jimenez et al, also observed the presence of Q^3 silicon species in gels arising from alkali activation of slag, which appeared to be favoured by the presence of aluminium in bridging position [18].

All these studies addressed the effect of the aluminium cation in mature C-S-H gels at long reaction times, normally one year. If a response to sustainable cement binders is to consider hybrid Portland cement – activated aluminosilicate systems, the exposure of early hydration products to reactive species in highly alkaline environments at very early stages of hydration must be considered. Consequently, this study investigates the effect of aluminium together with NaOH on freshly made C-S-H gels in the early reaction stages (within 72 hours)

2. EXPERIMENTAL

2.1 C-S-H gel synthesis

As in a previous study [8], three C-S-H gels were prepared with target Ca/Si ratios of 1.9 by identical procedures. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ solution (200 ml of a 0.19M) was added drop by drop to a solution of $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (200 ml; 0.1M) and NaOH (20 ml; 10M); deionized, decarbonated water was used throughout. The solution was stirred constantly during synthesis at a temperature of $< 5^\circ C$. Pure nitrogen was streamed through the flask during synthesis to prevent carbonation. After the gel precipitated, the mix was stirred for 24 hours. It was then left to stand at laboratory temperature, 20-25 $^\circ C$ (for about two hours), until two clearly differentiated phases formed; a precipitate and a supernatant solution. The supernatant was removed and replaced by the same volume of fresh deionized, decarbonated water to remove the excess sodium and nitrate ions. All the preceding operations were conducted inside an AtmosBag³, i.e., in a controlled nitrogen atmosphere to prevent possible carbonation. The gels obtained were subsequently characterized using FTIR techniques.

2.2 Blending C-S-H gel with 8-M NaOH and $Al(NO_3)_3$. Effect of simultaneously adding sodium and aluminium

The effect on C-S-H of the simultaneous addition of sodium and aluminium was studied in two of the three gels synthesized, using the gel that was mixed with neither sodium hydroxide nor aluminium as the control (gel NC). The sources of alkali and aluminium were solutions of NaOH (8M) and $Al(NO_3)_3$ (0.4M) respectively. These two solutions were mixed with the C-S-H gels in a controlled nitrogen atmosphere within an AtmosBag for 24 hours. The volumes of solution (see Table 1) added to the synthesized C-S-H gels were calculated to ensure that the Al_2O_3/SiO_2 ratio was kept constant at 1 and the Na_2O/SiO_2 ratio was either 2 or 4 (gels NA2 and NA4, respectively) (see Table 1). As with the C-S-H gel preparation, nitrates were removed by rinsing products with freshly deionised, decarbonated water for a further 24 hours. Seventy two hours after adding the alkali and aluminium, a sample of the mix was taken, filtered through a Büchner funnel (in an N_2 atmosphere) and subsequently vacuum-dried in a desiccator. Finally, the gels were analyzed using FTIR, TEM/EDX, XRD and NMR techniques.

The FTIR spectra were obtained with an ATIMATT-SON FTIR-TM series spectrophotometer on specimens prepared by mixing 1 mg of sample with 3000 mg of KBr. Spectral analysis was performed at a resolution of 4 cm^{-1} , over the range from 4000 to 400 cm^{-1} .

³ Aldrich

A JEOL 200EX TEM microscope was used for the TEM studies, while EDX analysis was performed with a LINK AN10/855 analyzer.

The gels were also examined with XRD techniques, using a Bruker D8 Advance powder diffractometer.

^{29}Si MAS-NMR analyses (Bruker Avance-400) was conducted on gels NC and NA2. ^{27}Al MAS-NMR was also carried out on gel NA2. The ^{29}Si resonance frequency was 79.5 MHz and the spinning rate was 10 KHz. Spectra were obtained after irradiation of samples with a $\pi/2$ pulse (5 μs). TMS (tetramethylsilane) was employed as external standard. The ^{27}Al resonance frequency was 104.3 MHz and the spinning rate 10 KHz. In this case $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ was employed as external standard.

2.3 C-S-H gel dissolution. Takashima attack

The gels were subjected to a selective dissolution with methanol and salicylic acid (Takashima attack) [19] in an attempt to study the phase(s) precipitating during gel synthesis in greater depth. For this, a sample of each gel (1g) was mixed with salicylic acid (6g) and methanol (40 ml) for one hour. The methanol-salicylic acid mix is expected to dissolve phases such as portlandite and the C-S-H gel, while other phases such as carbonates and aluminates are unaffected. However, the more highly polymerised low Ca/Si ratio gels may also be less susceptible to separation from insoluble residues. The residues obtained after the attack was characterized by FTIR.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effect of simultaneously adding alkali and aluminium to C-S-H gels. FTIR analysis

The three C-S-H gels synthesized were characterized with FTIR techniques. Spectrum analysis showed that the three were identical, exhibiting the same vibration bands, primarily the absorbances characteristic of C-S-H gels. By way of example, the vibration bands for gel NC (control sample) are shown in Fig. 1. The bands found for this gel concur with the spectrum characteristic of C-S-H gels as described in the literature [20-22].

Fig. 1 also shows the FTIR spectra for gels NA2 and NA4, with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios = 1 and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios of 2 and 4, respectively. Table 2 gives the vibration frequencies and their assignments [21] for all the gels studied.

The spectrum for gel NC shows an intense narrow band at around 970 cm^{-1} , typical of the asymmetric stretching vibrations generated by Q^2 units, as well as a signal at around 815 cm^{-1} typical of Si-O (Q^1) symmetric stretching vibrations. The series of bands observed in the $650\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ range are typical of δ Si-O-Si [21] deformation vibrations (see Fig. 1). The bands visible in the $1450\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ region are typical of the C-O stretching vibrations in carbonates. Despite the inert atmosphere, the gels underwent slight carbonation during characterisation.

The intense narrow band at 3635 cm^{-1} (see Fig. 1(a)) on this spectrum is characteristic of portlandite, which is expected to appear as a result of the high target Ca/Si ratio at the outset (Ca/Si = 1.9).

As in the first part of this study on the effect of sodium hydroxide alone [8], the portlandite band in these spectra, visible in the control sample (at around 3635 cm^{-1}), disappeared in the samples containing both sodium and aluminium. Here also, the explanation may be due to sample carbonation, to a reduction in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystallinity [9] (although this would simply broaden the band) or to a redistribution of Ca adsorbed onto surfaces of a modification product, e.g. a sodium aluminosilicate hydrate (N-A-S-H) gel. Note that it is shown later, by XRD and TEM, that calcium carbonate is not present in samples prior to FTIR measurement implying that carbonation occurred during FTIR analyses.

A narrow band is also visible at around 1380 cm^{-1} (characteristic of N-O stretching vibrations) typical of nitrates, an indication that the gel was not thoroughly washed after the addition of the $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Generally speaking, the spectra for the gels with added sodium and aluminium were observed to vary substantially with respect to the control gel (NC). On the one hand, the main band, corresponding to the Si-O stretching vibrations in the C-S-H gel, became somewhat rounder in shape and appeared at slightly

higher frequencies (see Table 2). This upward shift was much more significant in gel NA2 than in gel NA4. Analysis of pH (measured in the supernatant after sodium and aluminium addition) showed 11.2 for gel NA2, while for gel NA4 the value was 12.5. When aluminium was added in the form of aluminium nitrate, the C-S-H gel pH declined substantially. This may be expected as aluminium nitrate solution is slightly acidic. A further consequence of aluminium addition is the shift to higher frequencies of the Si-O vibration, likely to be due to the formation of Al-O-Si linkages, the resulting change in polarisation increasing the Si-O interaction energy [22].

Further, the bands typical of Si-O-Si deformation vibrations and characteristic of C-S-H gels, appearing between 670 and 450 cm^{-1} , practically disappeared in the gels following sodium and aluminium additions, while a new group of bands, which were absent from the spectrum for the control sample, appeared in the 580-500 cm^{-1} range (see Fig.1(b)). In a previous paper [22], the authors assigned this group of bands to δ Si-O-Si/Si-O-Al. The appearance of these bands, together with the shift in the main band, confirm the formation of aluminosilicate structures as expected.

This results show that pH plays an important role not only in phase formation or modification, but in polymerization as well [22, 23-27], an effect enhanced by the availability of Al. The pH reduces when aluminium nitrate is added but the more highly polymerized phases are likely to arise from the available Al (as $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ at these pHs) which is known to form bridges between silicate tetrahedral. The more extensively connected aluminosilicate gel has a reduced Ca/Si ratio because in this case, there is limited availability of Ca, the residual surface sites being taken up by Na.

In order to study in more detail the effect of aluminium on these gels, a deconvolution of the main band on their FTIR spectra, found in the region between 700 and 1300 cm^{-1} was undertaken. Fig. 2 shows the results for the control gel as well as for gels NA2 and NA4 and Table 3 gives the areas and frequencies attributable to different bonding environments in the gels. In this figure we can see how the main component, corresponding to the Si-O asymmetric stretching vibration in the C-S-H gel, which appeared at 970 cm^{-1} in the control gel, is shifted substantially to lower frequencies; to 948 and 955 cm^{-1} , respectively in gels NA2 and NA4, and the peak area reduces. The shift may be attributable again to the formation of Al-O-Si linkages (tetrahedral bridging) as aluminium is taken up in the C-S-H. The replacement of Si^{4+} by Al^{3+} entails a reduction in the T-O-T angle due to polarisation effects; Al-O bonds are longer than Si-O bonds [23]; The component corresponding to the Q^1 units in the C-S-H gel (component appearing at around 816 cm^{-1} in gel NC) disappeared in gels NA2 and NA4.

The area of the peak appearing at 870 cm^{-1} , which would correspond to the out-of-plane deformation vibrations (ν_3) generated by the C-O groups in carbonates, rose slightly with the $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio; but the area of this component was observed to be larger than the area of the same component in (aluminium-free) gels synthesized in a prior study and exposed to different concentrations of alkalis [8].

The presence of three other components, at around 1135, 1090 and 1025-1030 cm^{-1} , can likewise be identified from Fig. 2. The first two are likely to correspond to the Q^4 and Q^3 units [8, 20-21]. It is to be noted that the assignments of the deconvoluted peaks remains a challenge when interpreting structural features of amorphous gels. In the absence of confirmatory data, we tentatively suggest that the 1025-1030 cm^{-1} band, the largest in area of all the deconvoluted elements, is assigned to aluminium in bridging locations in a polymerised (C,N)-A-S-H gel.

3.2 Selective chemical attacks

Both the control (NC) and gels NA2 and NA4 were exposed to selective dissolution using a methanol and salicylic acid treatment (Takashima attack) [19]. A previous study of the insoluble residue after Takashima's attack [22] revealed that a N-A-S-H gel with no calcium in its composition was not dissolved under methanol and salicylic acid attack. In the control gel, NC, the insoluble residue left after the Takashima attack amounted to approximately 2%. The FTIR analysis of this residue revealed that it contained a mixture of calcium carbonates and silica gel (See Fig. 3).

Fig. 3 also shows the FTIR spectra for the residue left after gels NA2 and NA4 were attacked with methanol-salicylic acid. Table 4 gives assignments for the bands shown. The conclusion to be drawn from the spectra in Fig. 3 is that the residue consists essentially of carbonates and a silica-rich gel. In addition, gels NA2 and NA4 exhibited certain characteristic features: The main band in the residue from gel NA2

appears at lower frequencies (1030 cm^{-1}) than the NA4 residue (1085 cm^{-1}). Both residues also have a band at around 590 cm^{-1} , typical of Si-O-Al deformation vibrations.

The insoluble residues from the two gels would, then, comprise a mixture of carbonates and a silica-rich gel. The latter is most likely to be Al-modified which would be consistent with the existence of the vibration band at around 1030 cm^{-1} and promote increased levels of polymerisation through bridging aluminate tetrahedra. Such polymerisation would generate new, negatively charged surface, demanding the adsorption of balancing cations. With a finite availability of Ca (from the initial C-S-H), which may be redistributed to partially respond to this, the remaining new surface sites will be satisfied by sodium ions available from NaOH.

The difference between the spectra for the original sample and the insoluble residue for the gel NA2 and NA4 (see Fig. 4) was found with the aid of specialized software. The resulting spectrum reflected the dissolved fraction of the gel, which proved to be a C-S-H gel with aluminium in its composition. Indeed, the shift in the frequency of the main Si-O stretching vibrations band to values lower than recorded for the control gel may be indicative of the inclusion of aluminium in its structure. Moreover, bands in the $500\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ range, typical of Si-O-Al vibrations [4,22], were observed to appear on these “reconstructed” spectra. It is suggested that in all gels, the degree of Al uptake is insufficient to influence all the silicate binding environments and that there are some regions where the Si-O bond is unaffected by Al, hence the broadening of the absorption at around 1030 cm^{-1} .

3.3 TEM/EDX, XRD and NMR analysis

The TEM/EDX analysis of gel NC showed a homogeneous gel (Fig. 5(a)) with a Ca/Si ratio of 1.6. The lower Ca/Si ratio compared with the target value is to be expected and arises because, despite vigorous agitation of the mixture, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ readily precipitates during gel synthesis. No carbonates were detected in the TEM/EDX analysis of this gel (conducted prior to the FTIR scan). The carbonation observed in the FTIR spectra is therefore due to exposure during gel handling for FTIR analysis.

TEM/EDX analysis of gel NA2 (Fig. 5(b)) confirmed the existence of two types of phases. Fig. 5 shows a micrograph of gel NA2, in which two microstructures can be clearly distinguished. The more crystalline phase, consisting of light coloured plates, was relatively rich in aluminium whilst the other phase (darker zone) was consistent with an aluminium-containing C-S-H gel. No portlandite or gibbsite nanocrystals were detected, nor was sodium identified in this sample.

Fig. 6 shows compositional data for NA2 (30 compositional analyses were conducted on the different phases found). Essentially two groups of compositions can be distinguished in the figure: the group of points with $0.08 < \text{Al}/\text{Ca} < 0.32$ and $0.5 < \text{Si}/\text{Ca} < 0.7$, is likely to correspond to the aluminium-substituted C-S-H gel suggested above. Here, a trend line is evident indicating the relationship between the level of aluminium substitution and Ca/Si ratio, i.e. that as Ca content of gels reduces, the level of aluminium substitution increases. The second group of compositions belong to analyses of the more crystalline phase indicated in Fig 5(b) and has a considerably higher aluminium content ($0.6 < \text{Al}/\text{Ca} < 0.9$) than the first.

X-ray diffraction confirm the presence of a crystalline phase in NA2 and NA4 (Fig. 7), with a series of peaks at 21.15 , 31.11 , 36.10 and $38.03^\circ 2\theta$ in addition to peaks characteristic of C-S-H gel [17,28] also present for the control sample (NC). The additional peaks are consistent with strätlingite (JCPDS-80-1579) but the composition derived from analytical electron microscopy ($0.6 < \text{Al}/\text{Ca} < 0.9$ and $0.52 < \text{Si}/\text{Ca} < 0.64$) indicates a Si-rich composition with respect to the ideal strätlingite stoichiometry (C_2ASH_8 ; $\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si} = 2:2:1$). No significant amounts of sodium were detected to account for the slightly lower than expected Al/Ca ratios for this phase, nor did this technique detect sodium silicate precipitates. In fact, the observed Si-rich compositions suggest the possibility of solid solution between strätlingite and C-(A)-S-H gel, the characteristics of which are not yet known.

Finally samples NC and NA2 were analysed by NMR. In Fig. 8(a), the ^{29}Si NMR spectra for NC (control sample) and NA2 gels are shown. Fig. 8(b) shows the ^{27}Al NMR spectrum for gel NA2. The ^{29}Si spectrum of the control (NC) exhibited two well-defined peaks located at -78.31 , assigned to dimers or to silicon tetrahedra in terminal positions on longer chains (end -of-chain Q^1 site), and -83.62 ppm , assigned to mid-chain tetrahedral (Q^2 sites). The smaller signal at -89.60 ppm could correspond to Q^3 tetrahedra (from silica gel arising as a carbonation product or as a consequence of disequilibrium in the gel products). However, the spectrum for the sample NA2 shows a wide and asymmetric signal centred at -84.15 ppm

and a small peak around -102 ppm. The signal around -84 ppm is associated with Q^2 but also with Q^3 (nAl) (the substitution of n Si for Al, which shifts the signal to more positive values). Deconvolution of this broad peak, reveals several components (see Fig. 8(a)), although interpretation remains difficult. According to the literature [11] the first three peaks (at -78, -81 and -84 ppm) are consistent with Q^1 , Q^2 (1Al) and Q^2 , respectively, of an aluminium containing C-S-H gel. According to Kwan et. al. [29], the last four peaks (at -81, -84, -87 and -91 ppm) can be assigned to Q^2 (2Al), Q^2 (1Al), Q^2 , and Q^3 (2Al), respectively, of strätlingite. Finally the small signal around -102 ppm is consistent with Q^4 units, which can be associated with the presence of a silica-rich gel or aluminosilicate gel.

^{27}Al NMR of sample NA2 shows two well-defined peaks at 62.31 ppm and 9.89 ppm. These signals are assigned to Al[4] and Al [6], respectively. It is known that tetrahedral aluminium corresponds to bridging ($Q^2\text{L}$) and nonbridging (Q^2) positions in the silicate chain and it is reported that octahedral aluminium can correspond to Al^{3+} substituting Ca^{2+} in the octahedral sheet of C-S-H structure [14] although this is disputed by Andersen [15]. Aluminium coordination in strätlingite is both tetrahedral and octahedral [29].

Kwan et al. also found that with around 10-20% aluminium substitution in C-S-H, several phases could co-exist: C-S-H gel, a silica gel and a strätlingite-type alkaline aluminosilicate [29]. Sun et al. also detected the appearance of this phase four months after adding 30% aluminium to C-S-H gels [17]. The precipitation of strätlingite-type calcium aluminosilicate hydrates (C_2ASH_8) is commonly associated with the hydration of slag-containing or aluminium-enriched cements [12,29-30] but its appearance in these studies is indicative of the reactivity and modification of C-S-H gel in the presence of soluble aluminates at increased pH and at early ages. This, together with the possible identification of a solid solution between C-(A)-S-H gels and strätlingite are significant observations which underline the importance of early reactions in cement systems in defining the development of phase distributions and are relevant to the potential application of hybrid Portland cement-alkali-activated aluminosilicate systems. A further consequence of possible solid solutions noted here is that the composition of strätlingite is variable; the range of compositions observed ranging from $1.5 \leq \text{Al/Si} \leq 1.6$; $0.52 \leq \text{Si/Ca} \leq 0.64$, indicating a more Si-rich composition than the idealised composition would suggest.

4. CONCLUSIONS

- Although it is known that C-S-H undergoes considerable modification in the presence of alkali and aluminium in the longer term, this study has shown that phase distributions can also be significantly influenced *in the short term (72 hours)* by the reactivity of young C-S-H gels.
- the presence of alkali and aluminium promotes an increase in the degree of silicate condensation (cross linking Q^3 , $Q^2(\text{nAl})$...) *via* bridging aluminate tetrahedra. The highly cross-linked, 3D structure produced is essentially aluminosilicate in which charge balance is satisfied by adsorbed Na^+ and Ca^{2+} ions.
- A calcium aluminosilicate hydrate (related to strätlingite) crystallises in this system: here composition is different from idealised stoichiometry and indicates the possibility of solid solution between strätlingite and aluminium-substituted C-S-H

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The present research was funded by the Ministry of Education and Science through project BIA2004-04835 and by the Spanish Council for Scientific Research in the form of the award of pre-doctoral grant I3P to Inés García Lodeiro and a post-doctoral contract (ref. 13P-PC2004L) to Dr Ana Fernández-Jiménez. The authors wish to thank E.E. Lachowski for his help with the TEM/EDX analysis of the gels.

6. REFERENCES

- [1] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M. Ordoñez and M.C. Naranjo, Opc-Fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration, J. Mat. Sci. (Available online: 10.1007/s10853-006-0585-7).
- [2] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M. Ordoñez and M.C. Naranjo, Cementitious systems with lower cement content (< 30%): Alkaline Hydration, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal (Canada) July 2007
- [3] H.F.W Taylor, Cement Chemistry, Academia Press, London, 1990

- [4] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkaline-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204-1209
- [5] S. Alonso and A. Palomo, Calorimetric Study of Alkaline Activation of Calcium Hydroxide-metakaolin Solid Mixtures, *Cem. Con. Res.* 31 (2001) 25-30
- [6] S. Alonso and A. Palomo, Alkaline Activation of Metakaolin-Calcium Hydroxide Solid Mixtures: Influence of temperature, activator concentration and Metakaolin/Ca(OH)₂ Ratio, *Mat. Letters*, 47 (2001) 55-62
- [7] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S. J. Deventer, The coexistence of geopolymeric and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cem. Con. Res.* 35 (2005) 1688-1697
- [8] I. García-Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo and A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, *Cem. Con. Res.* (Submitted 2007)
- [9] W. Nocún-Wczelick, Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicates hydrates, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1759-1767
- [10] Sung-Yoon Hong, F.P. Glasser, Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 101-111
- [11] I.G. Richardson, A. R. Brough, R. Brydson, G.W. Groves, C.M. Dobson, Location of aluminum in substituted calcium silicate Hydrate (C-S-H) Gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2285-2288
- [12] S. Kwan, J. LaRosa-Thompson, M. W. Grutzeck, Structures and Phase Relations of Aluminum-Substituted calcium Silicate Hydrate, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 967-971
- [13] P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit, Triple-Quantum Two-Dimensional ²⁷Al magic Angle Nuclear Magnetic Resonance Study of the Aluminum Incorporation in Calcium Silicate hydrates, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (46) (1998) 12075-12082
- [14] P. Faucon, A. Delagrave, J.C. Petit, C. Richet, J.M. Marchand, H. Zanni, Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio, *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 7796-7802
- [15] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland cements: a high-field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR investigation, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2280-2287
- [16] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, A new aluminium-hydrate phase in hydrated Portland cements characterized by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 3-17
- [17] G.K. Sun, J. F. Young, R.J. Kirkpatrick, The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated samples, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 18-29
- [18] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Structure of Calcium Silicate Hydrates formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1389-1394
- [19] F. Treviño and M. T. Blanco, Determinación de la composición mineralógica del clínker por microscopía cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X, *Materiales de la Construcción*, 190-191 (1983) 103-114
- [20] H.F.W. Taylor, Nanostructure of C-S-H: Current status, *Adv. Cem. Based Mater.* 1 (1993) 38-46
- [21] Ping Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan and X. Cong, J. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far- Infrared Spectroscopy, *J. Am. Ceramic. Soc.* 82, 3 (1999), 742
- [22] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco-Varela and A. Palomo, Sol-Gel synthesis of cementitious gels (C-S-H and N-A-S-H). FTIR studies., (*J. of Sol-Gel Sci. Technology*, DOI 10.1007/s10971-007-1643-6, 2007)
- [23] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, Alkaline Activated Fly Ashes. Structural studies through Mid-Infrared Spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005) 207-214
- [24] W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita, Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures, *J. Mol. Struct.* 511-512 (1999) 251-257
- [25] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, Ring in the structure of silicate glasses, *J. Mol. Struct.*, 511-512 (1999) 281-285
- [26] H. Matsuyama and J.F. Young, Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution, *Adv. Cem., Res.* 12 (2000) 29-33
- [27] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco-Varela and A. Palomo, Synthesis and Characterization of cementitious gels (C-S-H and N-A-S-H). Compatibility Study", 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Canada, July 2007
- [28] S. Komarneni, E. Breval, D.M. Roy, R. Roy, Synthesis and characterization of a 12.6 Å calcium silicate hydrate, *Cem. Concr. Res.* (1986) 580-586
- [29] S. Kwan, J. LaRosa, M. Grutzeck, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Study of Strätlingite, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1921-26.

404 [30] H.G Midgeley, P.B. Rao, Formation of Stratlingite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to the
405 hydration of high alumina cement, Cem. Concr. Res. 8 (1978) 169-172
406
407
408

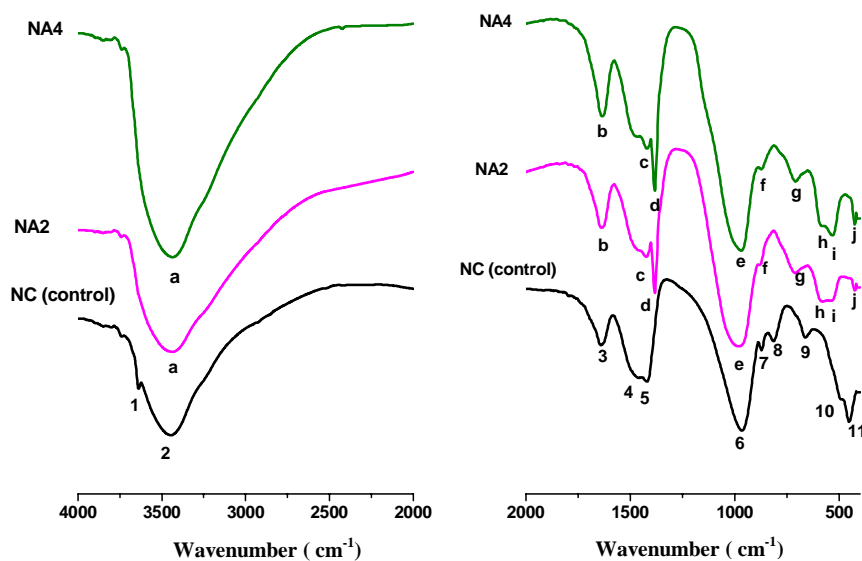


Fig. 1. FTIR spectra for samples NC (control), NA2 and NA4. (a): in the 4000-2000 cm^{-1} range. (b): in the 2000-400 cm^{-1} range.

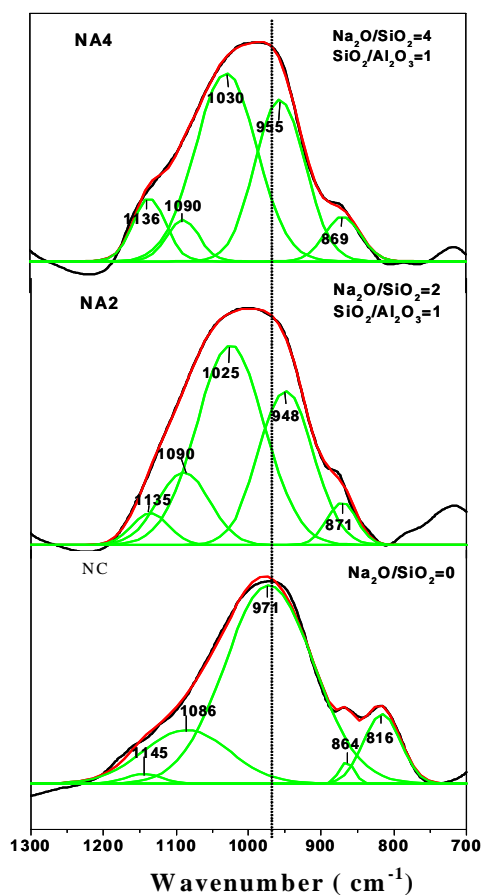


Fig. 2 Deconvolution of the Si-O asymmetric stretching band in C-S-H gels: NC (control) and (aluminium-containing) samples NA2 and NA4.

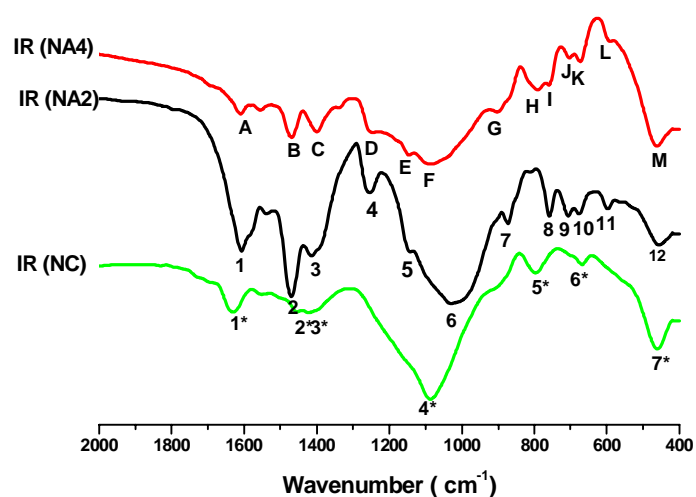


Fig. 3 FTIR spectra for the insoluble residue after Takashima attack on gels NC, NA2 and NA4

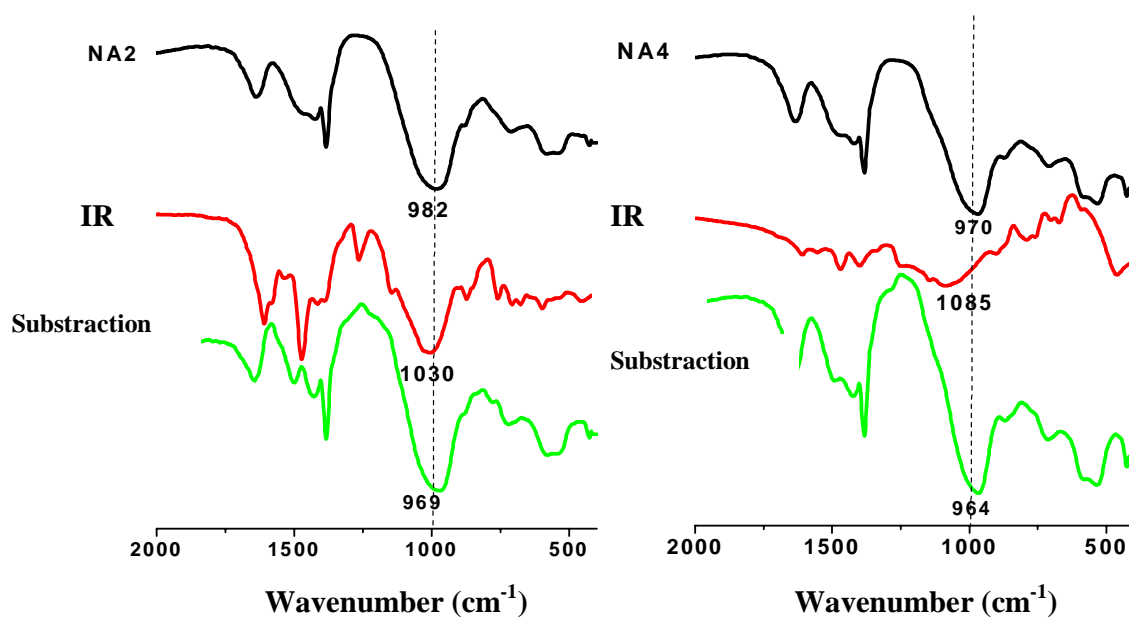


Fig. 4 FTIR spectra for original samples, insoluble residue (IR) after Takashima attack and difference between the two spectra, for gels (a) NA2 and (b) NA4

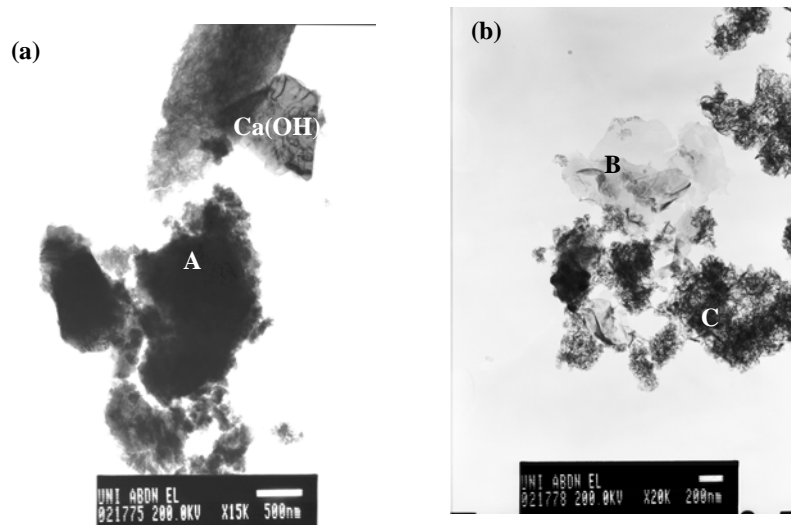


Fig. 5 Micrograph of (a) gel NC (A: C-S-H gel) (b) gel NA2 seen under TEM (B: aluminium-rich phase; C: silicon-rich gel).

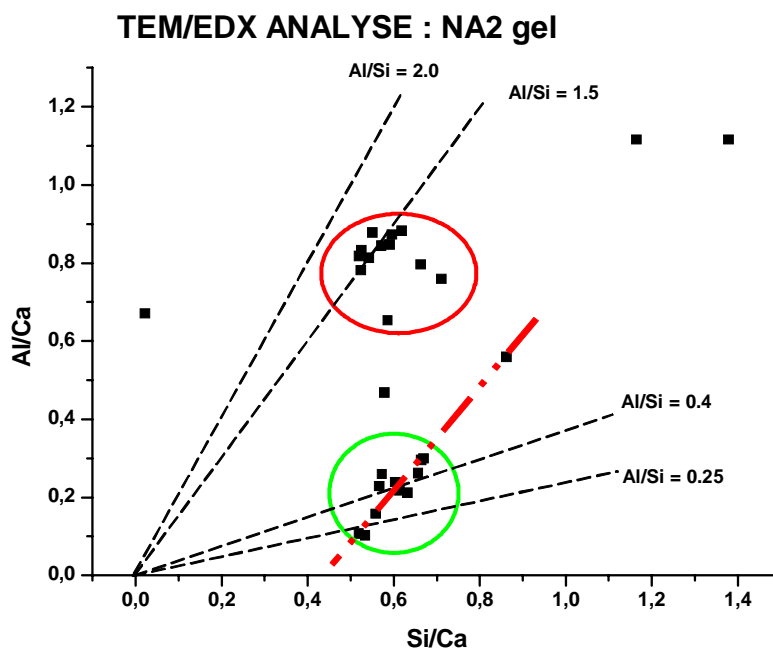


Fig.6 EDX data on gel NA2 (from TEM). Al/Ca and Si/Ca exp ratio calculated in different points of the NA2 gel

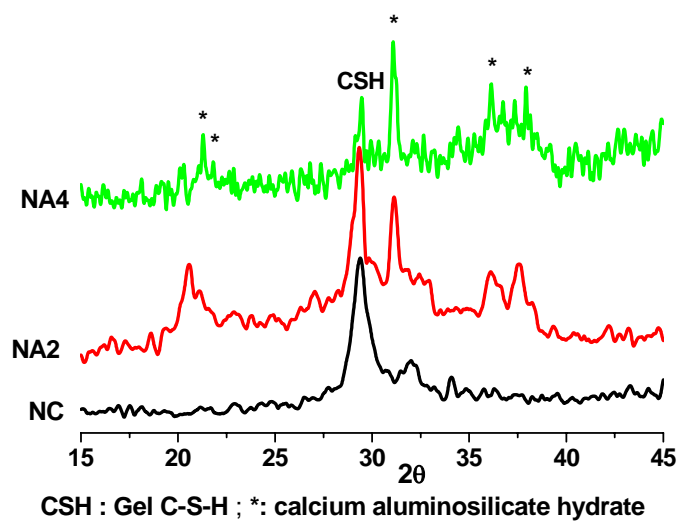


Fig. 7 Diffractograms for gels NC, NA2 and NA4.

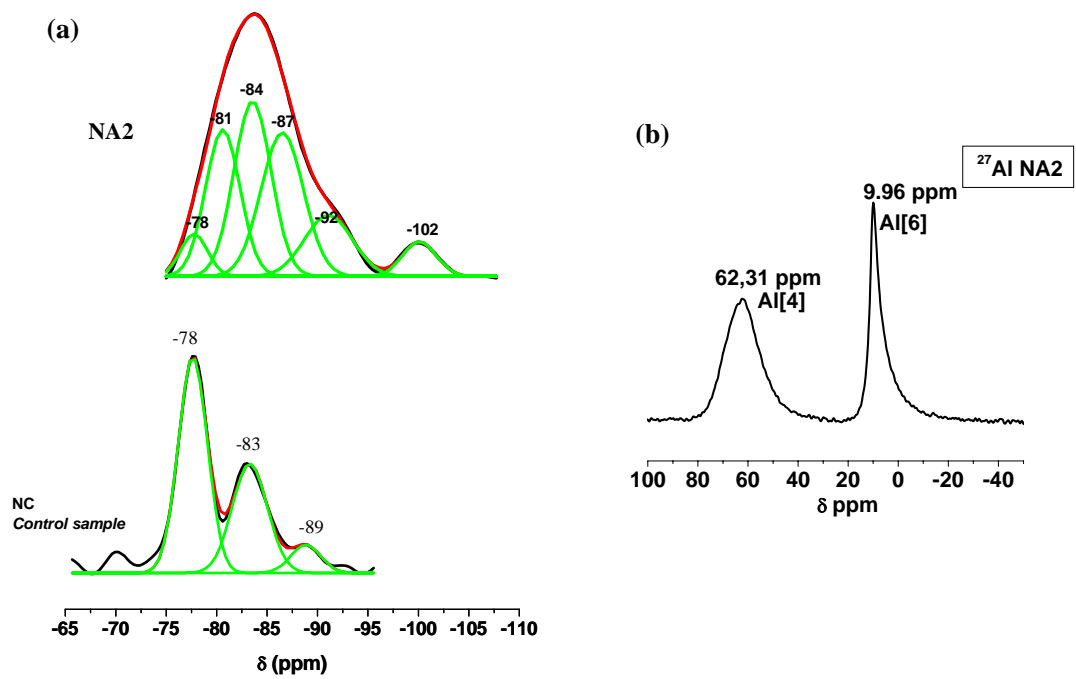


Fig. 8 (a) ^{29}Si NMR spectra of NC and NA2 gels (b) ^{27}Al NMR spectrum of NA2 gel.

Table 1. Gel synthesis

Gel	Na ₂ SiO ₃ ⁽¹⁾ (ml)	Ca(NO ₃) ₃ ⁽²⁾ (ml)	10-M NaOH ⁽³⁾ (ml)	Ca/Si ⁽⁴⁾	8-M NaOH ⁽⁵⁾ (ml)	Na ₂ O/SiO ₂ ⁽⁶⁾	Al(NO ₃) ₃ ⁽⁷⁾ (ml)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ⁽⁸⁾	pH ⁽⁹⁾
<i>NC</i>	200	200	20	1.9	-	-	-	-	13.13
<i>NA2</i>	200	200	20	1.9	5	2	50	1	11.29
<i>NA4</i>	200	200	20	1.9	10	4	50	1	12.50

(1) initial volume (ml) of 0.1-M sodium silicate; (2) initial volume of 0.19-M calcium nitrate; (3) volume of NaOH added to original silicate solution to regulate alkaline conditions; (4) theoretical Ca/Si ratio in starting gels; (5) volume of 8-M NaOH added to C-S-H gels after synthesis; (6) theoretical Na₂O/SiO₂ ratios of the gels after adding 8-M NaOH; (7) volume of 0.4-M Al(NO₃)₃ added to the C-S-H gels (8) Al₂O₃/SiO₂ ratios of gels after adding 8-M NaOH and aluminium in the form of Al(NO₃)₃; (9) average gel pH as measured in supernatant.

Table 2. Gel NC, NA2 and NA4 band assignments

Band	Gel NC (cm ⁻¹)	ASSIGNED TO	Band	Gel NA2 (cm ⁻¹)	Gel NA4 (cm ⁻¹)	ASSIGNED TO
1	3640	v OH (Ca(OH) ₂)	a	3432	3437	v OH (H ₂ O)
2	3441	v OH (H ₂ O)	b	1637	1632	δ OH (H ₂ O)
3	1639	δ OH (H ₂ O)	c	1425	1421	v CO (CO ₃ ²⁻)
4	1458	v3 CO (CO ₃ ²⁻)	d	1383	1383	v N-O (NO ₃ ⁻)
5	1422	v3 CO (CO ₃ ²⁻)	e	982	970	v Si-O (C-S-H)
6	966	vSi-O (C-S-H) Q2	f	877	873	v CO (CO ₃ ²⁻)
7	865	v2 CO (CO ₃ ²⁻)	g	710	710	v CO (CO ₃ ²⁻)
8	815	v Si-O (C-S-H) Q1	h	584	585	δ Si-O-Si//Si-O-Al
9	664	δ Si-O-Si	i	535	531	δ Si-O-Si//Si-O-Al
10	490	δ Si-O-Si	j	425	425	δ Si-O (SiO ₄ Td)
11	452	δ Si-O (SiO ₄ Td)				

v: Stretching vibrations ; *δ*: deformation vibrations

Table 3. Frequency (cm⁻¹) and area (%) of deconvoluted components in gels NC , NA2 and NA4.

NC		NA4		NA10	
ν (cm ⁻¹)	Area (%)	ν (cm ⁻¹)	Area (%)	ν (cm ⁻¹)	Area (%)
1145	1.34	1135	4.1	1136	8.37
1086	18.10	1090	13.28	1090	5.40
-	-	1025	48.38	1030	47.02
971	69.40	948	29.78	955	32.69
864	1.26	871	4.45	869	6.51
816	9.90	-	-	-	-

Table 4. Insoluble residue. Vibration frequencies after Takashima attack on gels NC, NA2 and NA4

Band	Gel NC (cm ⁻¹)	ASSIGNED TO	Band	Gel NA2 (cm ⁻¹)	Band	Gel NA4 (cm ⁻¹)	ASSIGNED TO
1*	1634	ν_4 OH (H ₂ O)	1	1607	A	1609	ν_4 OH (H ₂ O)
2*	1455	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)	2	1470	B	1468	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)
3*	1424	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)	3	1413	C	1400	ν_3 CO (CO ₃ ²⁻)
4*	1086	ν_3 Si-O (Q ³ silica-rich gel)	4	1254	D	1244	ν_3 Si-O
5*	797	ν_4 CO (CO ₃ ²⁻)	5	1142	E	1145	ν_3 Si-O (silica-rich gel)
6*	670	ν_4 Si-O-Si	-	-	F	1085	ν_3 Si-O (Q ³ silica-rich gel)
7*	459	ν_4 Si-O (SiO ₄ Td)	6	1030	-	-	ν_3 Si-O
			7	873	G	875	ν_2 CO (CO ₃ ²⁻)
			-	-	H	791	ν_4 Si-O-Si
			8	758	I	760	ν_4 CO (CO ₃ ²⁻)
			9	709	J	705	ν_4 CO (CO ₃ ²⁻)
			10	675	K	673	ν_4 Si-O-Si//Si-O-Al
			11	596	L	590	ν_4 Si-O-Al
			12	455	M	464	ν_4 Si-O (SiO ₄ Td)

ALKALI-AGGREGATE REACTION IN ALKALI-ACTIVATED FLY ASH CONCRETE

ЩЕЛОЧНАЯ РЕАКЦИЯ ЗАПОЛНИТЕЛЯ В АКТИВИРОВАННОМ ЩЕЛОЧЬЮ БЕТОНЕ НА ЗОЛЕ-УНОСЕ

Garcia-Lodeiro I., A. Palomo, A. Fernández-Jiménez
Гарсия Лодейро И., А. Паломо, А. Фернандес-Хименес

ABSTRACT

Good practice in the Portland concrete manufacturing industry consists, among others, in guaranteeing long-term product performance to established standards, which entails dosing the components with a view to durability. When concrete is exposed to particularly aggressive conditions, however, it is liable to deteriorate before it reaches the end of its expected service life. Some of the most common of such conditions intensify, for example, the alkali-aggregate reaction (AAR), also known as alkali-silica reaction (ASR).

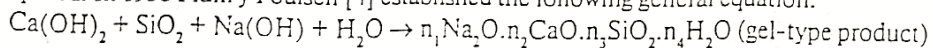
When siliceous aggregates are used in concrete manufacture, the alkalis in the Portland cement may react with some of the minerals (in particular, reactive silica) to produce an expansive gel. Some authors sustain that this is a complex reaction that only takes place in the presence of lime. The expansive capacity of the gels formed depends on their capacity to fix calcium.

Since the binder system in alkali-activated fly ash concrete has high alkali content, it was felt that research was required on ASR in such systems. The present study compared the reactivity of a siliceous aggregate mixed with alkali-activated fly ash to the reactivity of the same aggregate in a Portland cement concrete. The experimental procedure implemented was as described in standard ASTM C1260-94.

The results showed that alkali activated fly ash concrete behave better than OPC systems in this respect. While no significant expansion was recorded in the former even after 90 days of aggressive testing, the OPC concrete expanded beyond the significance threshold after only 16 days.

1. INTRODUCTION

Traditional Portland cement concrete must meet a series of requirements that ensure its durability. But on occasion, as a result either of inappropriate curing or because the material is subjected to extreme working conditions, Portland cement concrete may disintegrate, substantially altering the durability expectations to which it was designed. One particularly destructive process in this regard is the so-called alkali-aggregate or alkali-silica reaction. The substances essentially involved in this reaction are the alkaline minerals in the Portland cement and certain forms of reactive silica present in the aggregate. Nonetheless, according to some authors [1-3] not only alkalis (usually dissolved in the liquid that saturates the porous concrete system) and reactive aggregate play a role in ASR: rather, a certain quantity of Ca^{+2} ions (normally from the portlandite released by the cement during hydration) is also required. In 1958 Plum y Poulsen [4] established the following general equation:



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CEMENTITIOUS GELS (C-S-H AND N-A-S-H). COMPATIBILITY STUDIES

*I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco-Varela and A. Palomo
Eduardo Torroja Institute (CSIC). PO Box 19002. 28080 Madrid (Spain)*

ABSTRACT

C-S-H and N-A-S-H gels and combinations of the two were synthesized using a sol-gel procedure. The synthesis variables were Ca/Si and Si/Al ratios and (NaOH-regulated) system pH. The study aimed to analyze the compatibility of C-S-H gel with the N-A-S-H gel formed in the alkali activation of aluminosilicate materials.

The following deductions were drawn from FTIR, SEM, NMR-MAS studies:

- The Ca/Si ratios in C-S-H gel were always lower than the theoretical values. Gel composition remained constant from certain pH values upward.
- N-A-S-H gel composition likewise remained unchanged after certain pH values, irrespective of the initial Si/Al ratio. This gel did not precipitate under acidic conditions.
- Los resultados obtenidos en la síntesis conjunta de ambos geles no son concluyentes. Las técnicas empleadas no permiten distinguir si se ha formado una mezcla de geles o en realidad lo que se obtiene es un único gel
-

Keywords: Gel synthesis, C-S-H gel, N-A-S-H gel, pH

1. INTRODUCTION

R.K. Iller [1,2], among others, pioneered silica and silicate colloid chemistry research. The fundamentals of silicic acid polymerization in aqueous solutions that he established laid the groundwork for the modern techniques used to produce highly concentrated yet stable silica gels and precipitates.

Indeed, sol-gel chemistry has made it possible to develop mixed silica-alumina oxides with different Al/Si ratios. The properties of the oxides obtained are highly dependent upon sol-gel synthesis parameters such as the type and concentration of precursor molecules, solvent used, temperature, amount of water for hydrolysis, pH and so on [3,4].

The last few years have witnessed the advent of a new family of inorganic polymeric materials based on related aluminosilicate units. Referred to as geopolymers by some authors [5], alkaline inorganic polymer by some others [6-10], etc., the fact is that their physical and mechanical properties make them viable alternatives in conventional cement and ceramic manufacture. Moreover, for the low temperatures involved, their synthesis is more energy-efficient and environmentally friendly than many other traditional materials [5-9]

These inorganic polymers use to be synthesized by reacting an active aluminosilicate (metakaolin, fly ash or similar) with an appropriate proportion of an alkali metal (Na, K, Ca) under very alkaline conditions in which the water content is strictly controlled. Temperature and curing time are other important processing factors [6-10], although the more efficient use of soluble silicate solutions has gradually lowered the former to ambient levels [11-12].

EFFECTS OF ADDING SODIUM AND ALUMINIUM TO FRESH SYNTHETIC C-S-H GELS

I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jimenez and A. Palomo
Eduardo Torroja Institute (CSIC), Madrid (Spain)

D. Macphee

University of Aberdeen, Metson Walk, Old Aberdeen AB243UE (Scotland)

Address for Correspondence: Angel Palomo, Eduardo Torroja Institute (CSIC) PO Box
19002 28080 Madrid, Spain

Phone: +34 91 3020440 Fax: +44(0) +34 91 3026047 E-mail: palomo@ietcc.csic.es

Abstract

The present paper discusses a study of the short-term behaviour of three fresh C-S-H gels synthesized in highly alkaline media in the presence of sodium and aluminium. The gels were synthesized with laboratory reagents, using calcium nitrate as source of calcium and a sodium silicate as the source of silicon. A 10 M solution of NaOH was used to maintain a pH of over 13 throughout. The gels formed were subsequently characterized by FTIR, NMR and TEM/EDX. The addition of NaOH caused C-S-H gel degradation at very short times. The simultaneous addition of sodium (NaOH) and aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) generated structural changes in the gel. TEM/EDX analyses revealed in this case the formation of two phases: one rich in calcium and silicon and the other one rich in calcium and aluminium.

Introduction

The alkali activation of cement-fly ash mixes with very high ash content is one of the avenues presently under exploration as an alternative to the mass production and consumption of Portland cement [1]. The main product of Portland cement hydration has by now been well established to be a calcium silicate hydrate known as C-S-H gel. Similarly, a three-dimensional alkaline silico-aluminate, N-A-S-H gel [2], is the chief product of fly ash alkali activation. Alonso and Palomo and Deventer et al. [3,4] observed that the precipitation of the two gels is compatible in alkali activated blends made with metakaolin and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. In alkali-activated ash-cement blends, high system alkalinity is a determining factor that must be borne in mind when studying the compatibility and behaviour of the two gels in such media. Another element present in these blends is aluminium. Its role in C-S-H gel structure has been the subject of extensive research [5,6]. Aluminium cations are known to be readily taken up into calcium silicate hydrate structures, replacing silicon in tetrahedral positions. Nonetheless, the structural mechanisms of this substitution and its effect on the chemical behaviour of the gels have yet to be clearly determined. The compatibility of the two reaction products and the gels produced by cement hydration and alkali activation of fly ash would be conditioned by the presence of high alkali content and aluminium cations in the medium. It was therefore felt necessary (and this would be the primary objective of the present research) to explore the effect of sodium and aluminium more closely in the early reaction stages (72 hours), shortly after it is added to young C-S-H gels.

Experimental

Three C-S-H gels were prepared with theoretical Ca/Si ratios of 1.9 (NC gels). The source of calcium was a 0.19-M solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, while the silicon was added in the form of a 0.1-M solution of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; deionized, decarbonated water was used throughout. Sodium hydroxide (20 ml of a very pure 10-M solution) was added to a sodium silicate solution to establish highly alkaline conditions, after which a solution of calcium nitrate was included very slowly (drop by drop). The solutions were stirred constantly during synthesis at a temperature of 0 °C. After the gel precipitated, the mix was stirred for

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ÁLCALIS, ALUMINIO Y SÍLICE SOLUBLE SOBRE GELES C-S-H SINTÉTICOS

I. García-Lodeiro¹, D.E Macphee², A. Fernández-Jiménez¹ y A. Palomo¹

¹Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, (CSIC), c/Serrano Galvache 4 28033 Madrid (España)

²University of Aberdeen, Metson Walk, Old Aberdeen AB243UE (Scotland, UK)
iglodeiro@ietcc.csic.es

Resumen: En el presente trabajo se estudia el efecto de la incorporación de diferentes cationes en la estructura de geles C-S-H durante las primeras etapas de reacción (72 horas). La adición de los diferentes elementos produce a muy corto plazo notables cambios tanto en la estructura como en la composición química de los geles. La adición de álcalis parece alterar considerablemente la estructura del gel, mientras que la adición de aluminio y sílice soluble conduce a la formación de nuevas fases.

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

El cemento Portland es el conglomerante hidráulico más utilizado en el mundo. El principal producto de la hidratación del cemento es el gel C-S-H, un silicato cálcico hidratado, responsable de la mayoría de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de estos sistemas cementantes. Es por lo tanto importante conocer el comportamiento y la estabilidad de este gel ante la presencia de otros componentes químicos.

El efecto de diferentes elementos, como los álcalis y el aluminio ha sido previamente estudiado. La adición de sodio puede promover la aceleración de la formación de un gel C-S-H de escaso orden estructural y la formación de fases del tipo de la pectolita [1,2]. También ha sido probado que el aluminio entra a formar parte de la estructura del gel, normalmente sustituyendo al silicio en posiciones tetraédricas [3]. Pero la mayoría de estos estudios han sido realizados para tiempos prolongados de reacción (1 año). Es por ello que el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la adición de diferentes elementos en geles C-S-H “frescos” durante las primeras etapas de reacción (72 horas)

2. EXPERIMENTAL

Cuatro geles C-S-H han sido preparados mediante el procedimiento de sol-gel con una relación Ca/Si teórica de 1.9. Como fuente de calcio se ha empleado una disolución 0.19 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mientras como fuente de silicio se ha empleado una disolución 0.1 M de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La disolución de nitrato cálcico se añadió gota a gota sobre la disolución de silicato sódico, a la que previamente se le había añadido 20 ml de NaOH 10 M (como regulador de pH, para establecer unas condiciones alcalinas). El proceso se lleva a cabo a una temperatura de 0° C y con continua agitación. Los geles, una vez precipitados, se agitaron durante 24 horas adicionales a temperatura ambiente y tras este tiempo se dejan en reposo hasta la formación de dos fases; un precipitado (“pasta”) y un sobrenadante. El pH de los

geles fue medido en el sobrenadante. Tras este proceso se retira el sobrenadante y, los geles (“pasta”) se lavan con agua desionizada descarbonatada para eliminar los nitratos formados durante el proceso de síntesis. Todo el procedimiento anterior se realizó en atmósfera controlada de N_2 para prevenir la posible carbonatación. Finalmente los geles fueron analizados por FTIR.

Para el estudio del efecto de los álcalis (durante las primeras etapas de reacción) en la estructura de los geles C-S-H, se adicionó una solución de NaOH 8 M en uno de los cuatro geles C-S-H sintetizados de manera que la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ teórica fuera de 4 (Gel C2, Tabla 1). El efecto de la adición simultánea de sodio y aluminio fue estudiado en otro de los geles C-S-H sintetizados. Para ello se añadió una disolución de NaOH y otra de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sobre otro de los geles de manera que las relaciones teóricas fueran de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$ (Gel C3 Tabla 1). Finalmente sobre el último gel C-S-H se añadió sodio (NaOH), aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) y sílice soluble (Na_2SiO_3) de manera que las relaciones teóricas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ fueron de 2 y 4 respectivamente (Gel C4, Tabla 1). Todas las mezclas de las diferentes soluciones con los geles C-S-H se realizaron en el interior de una AtmosBag en atmósfera controlada de nitrógeno. 72 horas después de la adición de las diferentes soluciones los geles son filtrados a través de un embudo Büchner (en atmósfera de nitrógeno) y se secan a temperatura ambiente en un desecador. Finalmente los geles fueron analizados por DRX, FTIR, RMN (^{29}Si y ^{27}Al) y TEM/EDX.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Fig. 1 muestra los difractogramas correspondientes al gel C1 (muestra control) y a los geles en los que se va a estudiar el efecto de los diferentes elementos durante cortos periodos de reacción (72h).

El difractograma correspondiente a la muestra control muestra la presencia de una serie de picos característicos de un gel C-S-H tipo I [3].

PRELIMINARY INVESTIGATIONS OF PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

I Garcia-Lodeiro, A Fernandez-Jimenez, A Palomo, D.E Macphee*
Eduardo Torroja Institute (CSIC) PO Box 19002 28080 Madrid, Spain
University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen, Scotland

Address For Correspondence: Inés García Lodeiro, Eduardo Torroja Institute (CSIC) PO Box 19002 28080 Madrid, Spain
E-Mail: iglodeiro@ietcc.csic.es

Abstract

In this paper, we further investigate the properties of sodium aluminosilicate hydrate gels typical of those arising in alkali-activated aluminosilicate systems. In this case, we report on the interaction between N-A-S-H gels and aqueous calcium, the intention being to investigate the implications of mixing conventional Portland cements with an alkali-activated system. The properties of two N-A-S-H gels (at Si/Al = 1 and 2), synthesized in highly alkaline media, in the presence of calcium is reported. The gels were synthesized using aluminium nitrate as the source of aluminium, and sodium hydroxide and a sodium silicate as the source of sodium and silicate respectively. Calcium nitrate was used to introduce calcium to the preformed gels, which were subsequently characterized by FTIR, NMR and TEM/EDX. The addition of calcium led to incorporation of calcium into the N-A-S-H gels and to corresponding structural modifications which are discussed.

Introduction

In recent years, alkali-activated cements have been increasingly promoted, both commercially and in the scientific literature, in the 'sustainability' context. However, a complicating factor in rationalising the literature on alkali-activated systems is the range of aluminosilicate materials which have been studied. Properties of systems containing natural (kaolinite), processed (metakaolin) and industrial waste materials (coal combustion fly ash, blast furnace and ferro-nickel slags) have been reported and reviewed [1]. Immediately, variation in material characteristics, which are known to influence set characteristics and strength development in conventional cement systems, can be identified, e.g. particle size distribution, glass content (reactivity), concentrations of interfering impurities, etc. Further, various activating admixtures have been used to promote aluminosilicate reactivity (sodium or potassium hydroxide) and consolidation of microstructure through enhanced gel formation (sodium or potassium silicate solutions) in these studies. The variability in materials used, activator concentrations and mix proportioning means that interpreting the 'alkali-activation' contribution to product performance from one system to another is particularly challenging.

If consistent performance of alkali-activated systems is to be addressed and exploited in constructional concretes, more emphasis must be placed on understanding the fundamental mechanisms which underlie the alkali-activation process and how these can be optimised in real systems. It is therefore appropriate to approach the problem by considering the fundamental phase equilibria in these systems. The advantages include opportunities to study well defined systems and extrapolate, through thermodynamic models, to increasingly more complex systems. Our previous studies [2-4] have focussed on the properties and compatibilities of various gels in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ systems from the initial standpoint of C-S-H gel stability in